RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 3 marzo 1907.

P. BLASERNA, Presidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Astronomia. — *Sulla nuova variabile (Nova?) 156. 1906 accertata all'Osservatorio al Collegio Romano.* Nota del Socio E. MILLOSEVICH.

Ai primi di novembre dello scorso anno io fui occupato a paragonare una regione del cielo verso $1^h\ 24^m$ e $+\ 50°\ 20'$ colle stelle di B D Argelander. Il 6 novembre 1906 attirò la mia attenzione una stella gialla di gr. 8.4.

La sua rigorosa posizione in cielo è:

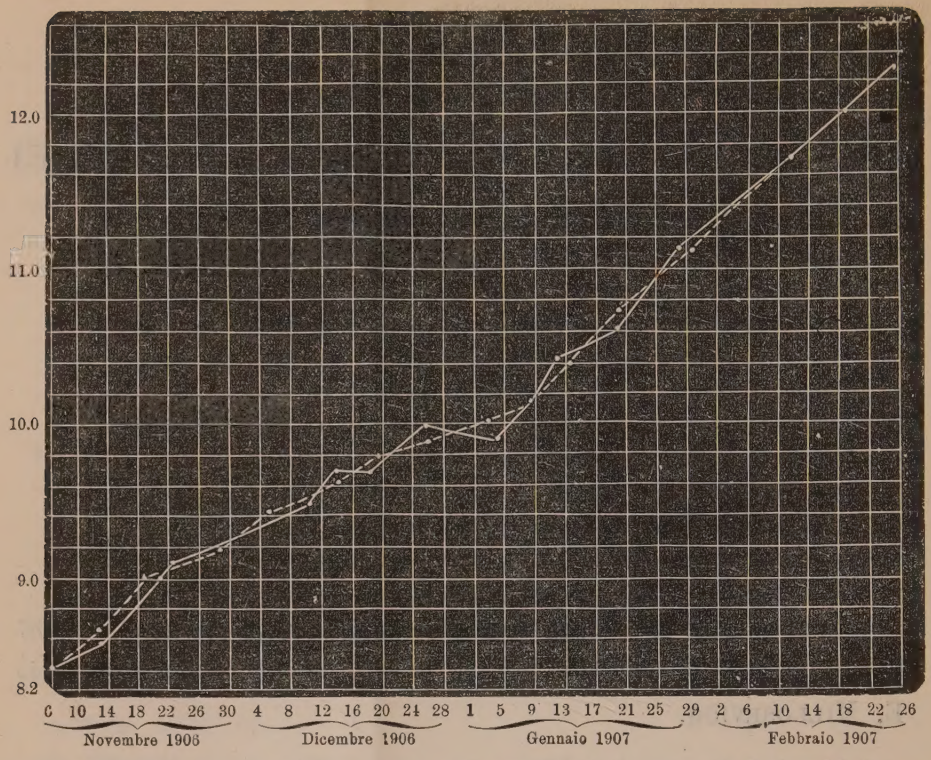
$$1906{,}0\quad \alpha = 1^h\ 23^m\ 56^s\ 59\,;\ +\ 50°\ 22'\ 12''.1\,.$$

Questa stella fa parte d'un triangolo, i vertici del quale hanno le coordinate seguenti:

1906.0	A	$1^h\ 23^m\ 55^s$	$+\ 50°\ 20'.4$	9.2	
	B	1 23 57	$+\ 50$ 22.2	Variabile (Nova)?	156. 1906.
	C	1 23 59	$+\ 50$ 21.3	9.7	

Il vertice A è B D $+\ 50°.287$, il vertice C è un'anonima di 9.7 e il vertice B è la nuova variabile. Nell'interno del triangolo assai vicino al verlice A vi è una stellina di 11.7. Dopo alcuni giorni di osservazione la variabilità venne accertata.

La stella venne colta in diminuzione di splendore, e le variazioni di grandezza sono fino ad ora circa proporzionali al tempo; all'incirca 0,3 gr. in una decade, come appare dall'unito diagramma, nel quale la poligonale piena rappresenta le osservazioni originali e la punteggiata le perequate per data e per grandezza di tre in tre valori.



Il quadro delle stime della grandezza dal 6 novembre 1906 al 26 febbraio 1907 è il seguente:

Epoca	Giorni del periodo Giuliano	Grandezza col metodo di Argelander	Grandezza	Splendore	NOTE
1906 Nov. 6	2 417 521	8.4	12.3	1.00 Fine di febb. 07	Nella colonna dello splendore l'unità è assunta corrispondente all'ultima osservazione. E supposto il rapporto 0. 4 : 1 nel passare da una grandezza alla seguente.
Nov. 13	528	8.6	11.3	2.50 Primi di febb. 07.	
Nov. 20	535	9.0	10.3	6.25 Prima decade gen. 07	
Nov. 22	537	9.1	9 3	15.62 Primi dic. 06	
Dic. 10	555	9.5	8.3	39.06 Primi nov. 06.	
Dic. 14	559	9.7			
Dic. 18	563	9.7			
Dic. 26	571	10.0			
1907 Gen. 4	580	9.9			
Gen. 8	584	10.1			
Gen. 12	588	10.4			
Gen. 20	596	10.6			
Gen. 28	604	11.1			
Febbr. 12	619	11.7			
Febbr. 19	626	12.0			
Febbr. 26	633	12.3			

Le stime delle grandezze generalmente derivano da osservazioni mie e degli astronomi dott. E. Bianchi e dott. G. Zappa. A circa metà del periodo delle osservazioni la poligonale rivela un andamento di aumento nelle grandezze più lento che non sia nell'ultimo periodo, ma ciò può dipendere da difetto di stime.

Il colore della variabile era un bel giallo, che passò al rosso verso la terza decade di novembre e al rosso rubino a mezzo dicembre; ancora al 19 febbraio si distingueva la colorazione rossa, benchè la stella fosse già ridotta alla 12^{ma} grandezza.

Da cortese ricerca del ben noto astronomo prof. A. Bemporad risulta che nella lastra fotografica avuta all'Osservatorio astro-fisico di Catania il 27 settembre 1904, la stella con estrema fatica si scorge di $12^{m}.5$; ne vi è traccia nella lastra del 4 ottobre 1904. Attualmente, le fotografie, gentilmente fatte fare a Catania dal mio amico prof. Riccò, non lasciarono traccia alcuna della stella con posa anche prolungata, locchè è ben giustificato dalla sua colorazione, ma non sappiamo quale fosse l'energia attinica della stella, che il 27 settembre 1904 si è trovata con fatica di $12^{m}.5$. L'astro sarà seguito con cura fin quando i mezzi ottici, che possiede l'Osservatorio, lo consentiranno; e qualche eventuale importante conchiusione è riservata soltanto all'avvenire.

Fisica. — *Calori specifici dei liquidi che solidificano a temperatura molto bassa.* Nota del Corrispondente A. Battelli

1. — È di grande importanza per la termodinamica e per la fisica molecolare in generale, la conoscenza degli elementi termici dei corpi alle più basse temperature. Io perciò mi sono accinto da alcun tempo alla ricerca sperimentale dei più fondamentali fra questi elementi (calori specifici, calori di fusione e di vaporizzazione, dilatazione termica); e in questa prima Nota do relazione dei risultati ottenuti pei calori specifici di alcuni liquidi che solidificano a temperatura molto bassa.

Non esistono ancora su questo argomento che scarse e isolate determinazioni. Non si possono chiamare temperature molte basse quelle a cui arrivò il Regnault, il quale nei suoi classici lavori si spinse per varie sostanze (cloroformio, solfuro di carbonio, olio di trementina, cloruro di etile, ioduro di etile, cloruro di etilene, cianuro di etile e tetracloruro di etilene) al di sotto di 0° C., ma non discese mai oltre i — 30° C.

Così pure non oltrepassò questo limite, anzi non lo raggiunse neppure, il Nadejdine che studiò [1]) l'alcool etilico, l'etere etilico, l'alcool isoamilico,

[1]) Journ. de la Soc. Phys-Chim. Russe, 16, pag. 222 (1884).

l'alcool isobutilico, gli alcool propilico e isopropilico, l'isoamilene, il formiato di etile e l'anidride solforosa liquida; la minima temperatura infatti, a cui egli sperimentò, fu di — 21° C.

Il primo studio sul calore specifico dei liquidi a temperature molto basse fu quello dell'Eckerlein [1] sopra l'etere di petrolio.

Egli usò il metodo delle mescolanze: l'etere di petrolio veniva rinchiuso dentro una sfera cava di ottone, la quale veniva raffreddata in un bagno di olio di trementina mantenuto dentro una miscela frigorifera, e poi veniva portata in un calorimetro pure ad olio di trementina.

L'Eckerlein operava a tre temperature diverse: a — 16°,50, — 78°,30 e — 185°,38, e teneva sempre il liquido calorimetrico alla temperatura ordinaria. In tal modo l'autore determinava soltanto il calore specifico medio dell'etere di petrolio fra queste temperature e quella dell'ambiente. Però il valore da lui ottenuto alla temperatura dell'aria liquida è assai dubbio, perchè egli non si è curato di accertarsi se l'etere di petrolio da lui usato non congelasse, almeno in parte, a quella temperatura: cosa che del resto era probabilissima.

Esistono poi delle determinazioni di calore specifico dell'ossigeno e dell'azoto liquidi fatte da H. Alt [2] nell'intervallo fra — 200° e — 183° C. per il primo, e fra — 208° e — 196° C. per il secondo. L'autore raffreddava una certa quantità di liquido al di sotto della sua temperatura di ebullizione per mezzo di una rapida evaporazione; poi lo riscaldava di alcuni gradi mediante una spirale percorsa da una corrente elettrica ed immersa nel liquido stesso. Il calore così fornito serviva in parte per riportare la temperatura del gas liquefatto fino alla temperatura di ebullizione, in parte per evaporarne una certa porzione. Quest'ultima poteva essere determinata pesando il liquido prima e dopo l'esperienza; e siccome l'autore aveva già in precedenza misurato il calore di evaporazione delle stesse sostanze, possedeva tutti gli elementi per il calcolo del calore specifico. L'autore teneva conto del calore che il liquido prendeva dall'esterno, determinando la quantità di sostanza spontaneamente evaporata in un secondo.

L'incertezza inerente a questo genere di misure, che traspare dall'esposizione del metodo, si rivela pure in un notevole errore dei risultati; i quali, secondo l'autore, sono approssimati a meno del 3 %

2. — Le mie esperienze sono limitate finora alle sostanze che sono liquide alla temperatura ordinaria, ma ho già cominciato pure lo studio dei gas liquefatti, e fra non molto spero di riferirne i risultati all'Accademia.

La disposizione sperimentale da me adottata, permette di ottenere anche a temperatura molto bassa una buona precisione.

(1) Ann. d. Phys., ser. IV, vol. 3, pag. 120 (1900).

(2) Ann. der Phys., ser. IV, vol. 13, pag. 1022 (1904).

L'apparecchio consiste essenzialmente in un vaso cilindrico di Dewar nel quale è posto il liquido da studiare. Entro questo pesca una spirale metallica che viene riscaldata mediante la corrente elettrica; così si può comunicare al liquido una certa quantità di calore. Facendo due esperienze con due diverse quantità di liquido, si misura l'equivalente in acqua del calorimetro e il calore specifico del liquido.

Il vaso di Dewar, che serve da recipiente calorimetrico, è di forma cilindrica, a pareti speculari, del diametro di circa 6 cm. e dell'altezza di 20 cm. Esso mediante un apposito sostegno è situato entro un altro vaso dello stesso genere, di molto maggiori dimensioni, largo circa 12 cm. e profondo 90 cm.

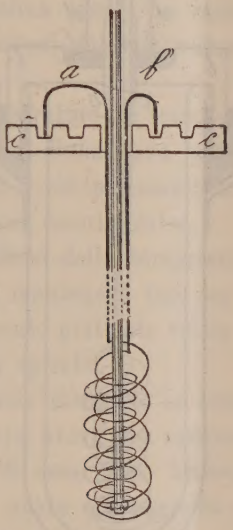


Fig. 1.

La spirale che serve a riscaldare il liquido è avvolta su due diametri differenti per utilizzare il maggiore spazio possibile (fig. 1), ed è sorretta da una canna di vetro che viene a costituire l'asse della spirale stessa.

Lungo questa canna sono ad essa fermati, per mezzo di legature di seta, i capi della spirale, che mediante due orecchiette *a* e *b* (fig. 2) vanno a pescare in due pozzetti anulari scavati in uno scodellino di bosso *c*; il quale è forato nel mezzo per dare passaggio all'asticella di vetro e ai fili che formano l'estremità della spirale.

I due pozzetti di mercurio fanno capo a due serrafili per i quali la corrente può essere lanciata entro la spirale.

La sommità dell'asse di vetro è raccomandata al pernio di un movimento d'orologeria, cosicchè tutta quanta la spirale può assumere un movimento rotatorio mentre è percorsa dalla corrente, compiendo così il doppio ufficio di tenere agitato il liquido e di elevarne la temperatura.

Occorreva ancora che durante le esperienze il vaso di Dewar, che compieva propriamente l'ufficio di calorimetro, fosse chiuso in modo perfetto, non

tanto per evitare l'irraggiamento calorifico, quanto per poter operare al riparo dell'umidità atmosferica. Alcune delle sostanze infatti che io sottoposi all'esperienza erano molto avide d'acqua.

Arrivai a conciliare questa condizione con quella della perfetta mobilità della spirale ricorrendo al seguente sistema di chiusura, che mentre rendeva il tappo perfettamente girevole, permetteva allo stesso tempo di avere nell'interno una pressione alquanto differente da quella atmosferica.

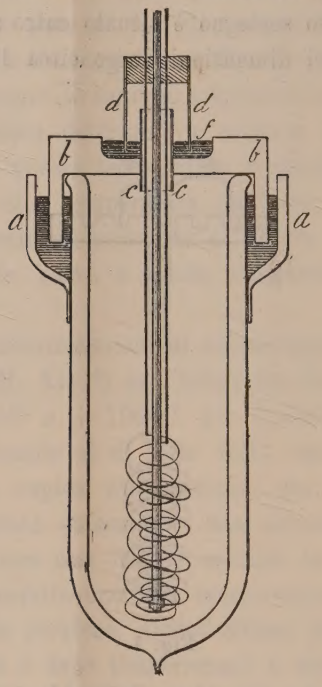


Fig. 2.

Intorno al recipiente (fig. 2) è masticiato presso l'orlo l'anello di bosso *a*; e nel vano lasciato fra esso e il Dewar si versa del mercurio nel quale pesca il bordo del tappo *b*, pure di bosso. Quest'ultimo è forato nel mezzo e porta un corto tubo di vetro *c* per dar passaggio all'asse della spirale. Nel tappo *b* è scavato uno scodellino *f* contenente mercurio, nel quale va ad immergersi l'estremità inferiore del tubo di vetro *d*. Questo tubo è solidale coll'asse della spirale, mediante un tappo isolante che chiude il tubo a perfetta tenuta e attraverso al quale passano i capi della spirale stessa.

3. — La spirale era costituita da un filo di nichelina della lunghezza di circa 5 metri del diametro di mm. 0,785.

La sua resistenza a temperatura di 12° era di 5,600 Ohm.

L'impiego della nichelina era molto opportuno, sopra tutto perchè, essendo il coefficiente di temperatura di questa lega molto piccolo, non ero costretto

nello scendere a temperature molto basse, a cambiare l'intensità della corrente per avere una quantità di calore sensibilmente uguale a quella che si aveva a temperatura ordinaria.

Per calcolare la quantità di calore $i^2 r$ sviluppata dalla corrente nella spirale, la resistenza della spirale stessa veniva misurata direttamente mediante il ponte di Wheastone alla temperatura alla quale si faceva l'esperienza, e l'intensità della corrente era indicata da un opportuno milliamperometro. Mi ha servito come tale un millivoltmetro Hartmann della portata di 300 millivolt e della resistenza di 10 Ohm, munito di shunt conveniente. Quest'ultimo venne costruito con due pezzi, posti in quantità, di cm. 18,44 ciascuno, di un filo di nichelina avente la resistenza di 0,65077 Ohm per metro: in tal modo 50 divisioni del millivoltmetro corrispondevano ad un ampère.

Per la misura delle temperature mi sono servito di due coppie termoelettriche rame- costantana, di cui l'una dava la temperatura della sommità e l'altra del fondo del liquido: e ciò per esser sicuro che la temperatura fosse bene uniforme in tutto il vaso calorimetrico.

Dico subito che l'equilibrio della temperatura si raggiungeva in breve tempo in modo perfetto, e si manteneva tale per tutta la durata delle esperienze, in grazia al movimento piuttosto veloce che dall'apparato di orologeria veniva comunicato alla spirale.

Il galvanometro, sul quale mediante un commutatore a pozzetto di mercurio venivano chiuse le coppie, aveva una resistenza di circa 500 Ohm, assai grande, perchè in confronto di essa fosse trascurabile quella presentata dal filo costituente le coppie, il quale era soggetto a variazioni di cui era impossibile o difficilissimo tener conto.

Una grave difficoltà nella condotta dell'esperienza, era quella di poter ottenere, entro il recipiente calorimetrico, il liquido raffreddato alla temperatura di fusione. Dopo molti tentativi trovai che il metodo migliore era quello di porre la sostanza già congelata entro l'apparecchio preventivamente raffreddato coll'aria liquida.

Per eseguire l'operazione, si fa dapprima congelare il liquido entro la provetta — che ho dovuto costruire di robusta lamina di ottone, perchè molti di cotesti liquidi solidificano in cristalli minutissimi con aumento considerevole di volume, per modo che scoppiano tutti i recipienti di vetro in cui sono contenuti: — di poi si comincia col versare alcuni centimetri cubici di aria liquida ben limpida (cioè assolutamente esente da ghiaccio e da anidride carbonica) entro il Dewar che serve da calorimetro, chiudendolo immediatamente con un tappo di gomma, ed agitandolo in modo che si raffreddi più che sia possibile nella sua parte superiore. Infine, gettata via repentinamente l'aria liquida, si capovolge sul Dewar la provetta metallica in cui si trova preventivamente congelata la sostanza.

A poco a poco la sostanza stessa si liquefa in vicinanza delle pareti della provetta metallica, e un cilindro solido della sostanza in istudio scende dentro il Dewar. Se anche qualche goccia di aria liquida fosse rimasta in fondo al vaso, viene subito scacciata, perchè il punto di ebollizione dell'aria è molto inferiore a quello di fusione dei liquidi da me impiegati.

Chiuso il Dewar, si aspetta che la sostanza sia quasi completamente sciolta, quindi si introduce nel recipiente calorimetrico la spirale di nichelina messa in rapida rotazione dal movimento di orologeria. Dopo circa quindici minuti la temperatura è generalmente distribuita in modo uniforme nel liquido. Si fanno allora al galvanometro le letture della temperatura di minuto in minuto, per quattro minuti consecutivi affine di tener conto dell'irraggiamento; poi si lancia nella spirale la corrente notando la deviazione dell'amperometro. Interrotta infine la corrente si rifanno di minuto in minuto le letture al galvanometro.

Nel caso delle esperienze qui riferite il liquido contenuto nel vaso calorimetrico era di circa cm.^{3} 300, e nella spirale si faceva passare circa 2 Ampère per due minuti primi.

L'irraggiamento era in tali condizioni debolissimo: esso non produceva ordinariamente variazioni di temperatura superiori a $\frac{1}{20}$ C.° per ogni minuto primo.

Ciò permetteva di ottenere per i calori specifici, anche alle più basse temperature, valori altrettanto buoni quanto alle temperature ordinarie.

4. — Un esempio dimostra subito l'esattezza che si può raggiungere con questo metodo.

Prendiamo il solfuro di carbonio alla temperatura di circa 0° C., alla quale fu pure studiato da Regnault.

Da una determinazione della prima serie si ebbe:

P = 388,8

Tempo in minuti	Temperature	Intensità della corrente
1	— 1,05	
2	— 1,00	
3 (corrente)	— 0,95	1,86
4 (corrente)	—	1,85
5 (corrente)	1,35	1,87
6	1,4	
7	1,45	

r = 5,56

P = 520,4

Tempo in minuti	Temperature	Intensità della corrente
1	— 1,1	
2	— 1,05	
3	— 1,0	1,85
4	—	1,85
5	0,95	1,85
6	1,0	
7	1,5	

r = 5,56

Indicando con E l'equivalente in acqua del calorimetro e con c il calore specifico del solfuro di carbonio si ha:

$$\left.\begin{matrix}388{,}8 \times 2{,}2 \\ 520{,}4 \times 1{,}85\end{matrix}\right\} \begin{matrix}c + E \times 2{,}2 \\ c + E \times 1{,}85\end{matrix} \left.\begin{matrix}= 0{,}240 \times 1{,}86^2 \times 120 \times 5{,}56 \\ = 0{,}240 \times 1{,}85^3 \times 120 \times 5{,}56\end{matrix}\right.$$

da cui $c = 0{,}238$.

Da una determinazione della terza serie, eseguita con un altro Dewar ma con la stessa spirale, si ebbe poi

$P = 350{,}2$

Tempo in minuti	Temperature	Intensità della corrente
1	— 1,74	
2	— 1,67	
3	— 1.60	1,87
4	—	1,86
5	+ 1,20	1,88
6	+ 1,23	
7	+ 1,28	

$r = 5{,}56$

$P = 315{,}3$

Tempo in minuti	Temperature	Intensità della corrente
1	— 0,90	
2	— 0,85	
3	— 0,82	1,885
4	—	1.89
5	+ 1,61	1,89
6	+ 1,65	
7	+ 1,70	

$r = 5{,}57$

da cui risulta $c = 0{,}239$.

I due valori di c, ottenuti nelle due differenti serie, sono molto concordanti fra loro, e concordano pur bene col valore

$$c = 0{,}23523,$$

che si ha per la temperatura di 0° C. dalla tavola di Regnault.

5. — I liquidi da me studiati furono: l'etere etilico, il toluolo, il bromuro di etile, l'etere di petrolio, l'alcool etilico, l'alcool amilico, il solfuro di carbonio.

Per ciascuno furono fatte almeno due serie di determinazioni, e fu presa poi la media dei risultati, i quali sono riportati nelle seguenti tabelle.

In esse la colonna contraddistinta con t contiene i valori osservati dell'innalzamento della temperatura corretti dall'irragiamento, la colonna i contiene i valori dell'intensità della corrente, la r quelli della resistenza della spirale, la θ quelli delle temperature medie a cui furono fatte le esperienze, e la colonna c finalmente contiene i valori dei calori specifici.

Nelle linee orizzontali contraddistinte colla lettera P, sono i dati che si riferiscono alle misure fatte col peso minore del liquido, e in quelle contraddistinte con P_1 sono i dati spettanti al peso maggiore del liquido stesso.

La corrente, come è già stato detto, passava per 120 secondi.

Etere etilico.

Fu acquistato dalla casa Erba e distillato sul cloruro di calcio. Il suo punto di fusione era esattamente — 117 . C.

P = 250,8 P_1 = 300,0

	t	i	r	θ	Temperatura media	c
P	2,04	1,76	5,25	— 93,0	— 91,37	0,514
P_1	2,57	1,96	5,26	— 89,75		
P	2,31	1,84	5,30	— 74,0	— 74,5	0,516
P_1	1,90	1,85	5,29	— 75,0		
P	2,27	1,86	5,37	— 46,6	— 50,05	0,517
P_1	1,88	1,85	5,35	— 53,5		
P	2,44	1,93	5,42	— 35,0	— 36,1	0,519
P_1	2,02	1,85	5,41	— 37,2		
P	2,31	1,88	5,48	— 18,2	— 21,3	0,523
P_1	2,04	1,86	5,46	— 24,4		

I valori del calore specifico dell'*etere etilico* decrescono dapprima assai rapidamente colla temperatura; in seguito le variazioni divengono sensibilmente proporzionali agli intervalli di temperatura secondo un coefficiente di proporzionalità piccolissimo.

Toluolo.

Il toluolo adoperato in queste esperienze proveniva dalla Casa Erba; esso fu sottoposto alla distillazione frazionata per liberarlo dallo *Xilolo* e dal *Benzolo* e poi distillato sul cloruro di calcio per renderlo anidro.

$P = 236{,}0$ $P_1 = 342{,}3$

	t	i	r	θ	Temperatura media	c
P	2,85	1,87	5,25	— 93,6	— 92,02	0,353
P_1	2,05	1,74	5,26	— 90,45		
P	2,79	1,86	5,27	— 84,35	— 83,44	0,353
P_1	1,55	1,73	5,27	— 82,54		
P	2,85	1,88	5,31	— 72,8	— 71,52	0,357
P_1	1,99	1,72	5,32	— 70,25		
P	2,82	1,87	5,33	— 62,15	— 62,8	0,360
P_1	2,06	1,75	5,33	— 63,6		
P	2,64	1,83	5,38	— 44,35	— 47,37	0,365
P_1	2,07	1,76	5,36	— 51,4		
P	2,66	1,84	5,46	— 23,75	— 25,00	0,380
P_1	2,00	1,75	5,45	— 26,35		

Il calore specifico del toluolo decresce rapidamente con la temperatura, per quanto le variazioni si facciano minori approssimandosi al punto di fusione, nelle cui vicinanze l'andamento può essere abbastanza bene rappresentato da una equazione lineare.

Bromuro di Etile.

Fu preparato nell'Istituto mediante la nota azione dell'alcool sul bromuro potassico in presenza dell'acido solforico; indi chiarificato con carbonato sodico e ripreso con acido solforico alla temperatura di — 27°C; dopo un abbondante lavaggio fu in seguito distillato sul cloruro di calcio.

$P = 395{,}4$ $P_1 = 535{,}5$

	t	i	r	θ	Temperatura media	c
P	2,84	1,83	5,20	— 109,6	— 105,47	0,195
P_1	2,53	1,89	5,19	— 101,35		
P	2,81	1,83	5,28	— 88,1	— 89,45	0,196
P_1	2,55	1,89	5,25	— 90,8		
P	2,81	1,84	5,31	— 68,95	— 66,32	0,199
P_1	2,67	1,92	5,33	— 63,7		
P	2,86	1,84	5,38	— 40,3	— 39,62	0,202
P_1	2,65	1,92	5,38	— 38,95		
P	2,94	1,89	5,44	— 28,8	— 28,82	0,205
P_1	2,56	1,89	5,44	— 28,85		

I valori del calore specifico del bromuro di etile variano in modo affatto analogo a quelli dell'etere etilico.

Etere di Petrolio.

Fu acquistato dalla casa Erba, il suo punto di ebullizione era tra 35° e 40° C.; diveniva pastoso ma non congelava nell'aria liquida. Le determinazioni furono spinte fino al punto in cui era ancora perfettamente liquido.

$P = 256{,}3$ $P_1 = 320$

	t	i	r	θ	Temperatura media	c
P	2,65	2,15	4,99	— 162,4	— 161°,2	0,588
P_1	1,87	1,93	5,00	— 160,0		
P	2,67	2,03	5,08	— 125,32	— 126,91	0,592
P_1	1,87	1,94	5,07	— 128,5		
P	2,69	2,14	5,23	— 94,15	— 96,15	0,596
P_1	1,84	1,90	5,20	— 98,1		
P	2,68	2,14	5,28	— 74,9	— 74,15	0,601
P_1	1,87	1 91	5,30	— 73,4		
P	2,74	2,16	5,35	— 52,7	— 52,95	0,604
P_1	1,86	1,90	5,35	— 53,2		
P	2,74	2,15	5,45	— 27,1	— 25,55	0,608
P_1	1,91	1,92	5,46	— 24,0		

Il calore specifico di questo miscuglio varia pochissimo, e a meno di quantità che rientrano negli errori di osservazione, proporzionalmente alla temperatura.

Alcool etilico.

Fu preparato dall'alcool a 95° del commercio sottoponendolo prima alla distillazione nell'ossido di calcio; poi sul sodio metallico. Il punto di fusione a — 130 C. era prova non dubbia della purezza assoluta del preparato.

$P = 222,3$ $P_1 = 326,3$

	t	i	r	θ	Temperatura media	c
P	2,78	1,94	5,26	— 90,15	— 90°,7	0,457
P_1	1,83	1,75	5,25	— 91,25		
P	2,77	1,94	5,27	— 84,65	— 82,67	0,459
P_1	1,86	1,76	5,28	— 80,70		
P	2,74	1,93	5,31	— 71,4	— 71,2	0,463
P_1	1,78	1,73	5,31	— 71,0		
P	2,84	1,97	5,40	— 39,3	— 38,37	0,486
P_1	2,02	1,85	5,41	— 37,85		
P	2,64	1,92	5,44	— 29,15	— 27,97	0,497
P_1	2,25	1,80	5,45	— 26,8		

Il calore specifico di questo corpo varia notevolmente colla temperatura e con legge quasi parabolica, anche in prossimità del punto di fusione.

Alcool amilico.

Proveniva dalla Casa Erba ed era purissimo (esente da furfurolo). Per averlo anidro fu fatto digerire per quattro giorni nel cloruro di calcio e poi filtrato in ambiente perfettamente asciutto. Questo alcool non congelava perfettamente neppure a — 100° pur tuttavia a — 60° circa diveniva talmente vischioso che già a questa temperatura le determinazioni non erano attendibili.

$P = 236{,}3$ $P_1 = 300{,}1$

	t	i	r	θ	Temperatura media	c
P	2,29	1,78	5,36	— 53,3	— 49°,15	0,455
P_1	2,15	1,84	5,37	— 45,0		
P	2,26	1,78	5,39	— 41,2	— 40,2	0,462
P_1	2,13	1,84	5,40	— 39,2		
P	2,43	1,85	5,42	— 33,7	— 31,7	0,469
P_1	2,14	1,85	5,43	— 29,7		
P	2,45	1,86	5,44	— 28,3	— 27,3	0,473
P_1	2,17	1,86	5,45	— 26,3		
P	2,43	1,84	5,48	— 18,5	— 19,4	0,480
P_1	2,16	1,80	5,47	— 20,3		
P	2,37	1,85	5,52	— 8,7	— 9,55	0,492
P_1	1,87	1,75	5,51	— 10,4		

I valori del calore specifico dell'alcool anilico decrescono con legge affatto analoga a quella che si riscontra per l'alcool etilico.

Solfuro di carbonio.

Venne acquistato dalla casa Erba filtrato accuratamente e sottoposto alla distillazione coll'acido solforico.

$P = 388$ $P_1 = 520{,}3$

	t	i	r	θ	Temperatura media	c
P	2,70	1,79	5,24	— 97,0	— 95,75	0,195
P_1	2,56	1,86	5,25	— 94,5		
P	2,89	1,84	5,30	— 74,05	— 71,15	0,194
P_1	2,59	1,86	5,31	— 68,25		
P	2,65	1,77	5,33	— 62,5	— 59,4	0,196
P_1	2,69	1,90	5,35	— 56,3		
P	2,65	1,78	5,37	— 44,8	— 44,2	0,201
P_1	2,83	1,97	5,37	— 43,6		
P	2,89	1,86	5,46	— 25,22	— 26,54	0,213
P_1	2,63	1,92	5,45	— 27,86		
P	2,80	1,86	5,48	— 17,92	— 18,23	0,217
P_1	2,75	1,97	5,48	— 18,54		
P	2,20	1,86	5,56	+ 0,20	+ 0,09	0,238
P_6	1,85	1,85	5,56	— 0,02		

Il calore specifico del solfuro di carbonio decresce assai rapidamente con la temperatura da $0 +$ a -45 circa; in seguito assume un valore che si può ritenere quasi costante e prossimo a 0,195.

6. — Le curve riprodotte nelle fig. 3 e 4 mostrano a colpo d'occhio il comportamento dei calori specifici di tutti i liquidi da me studiati; e si vede

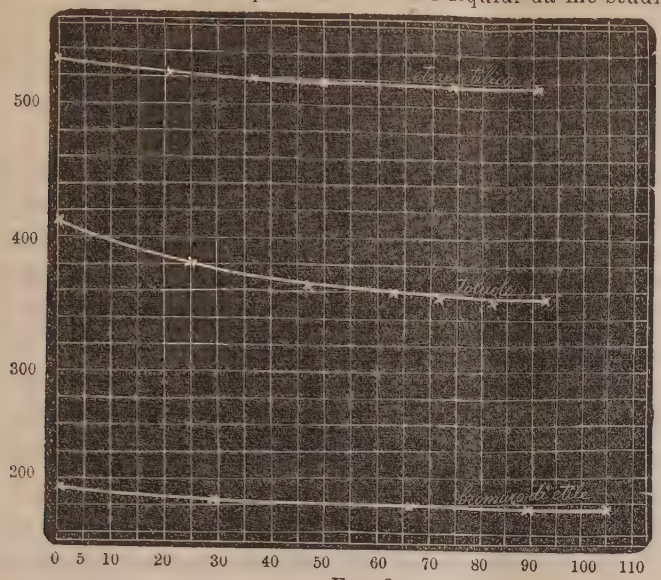


Fig. 3.

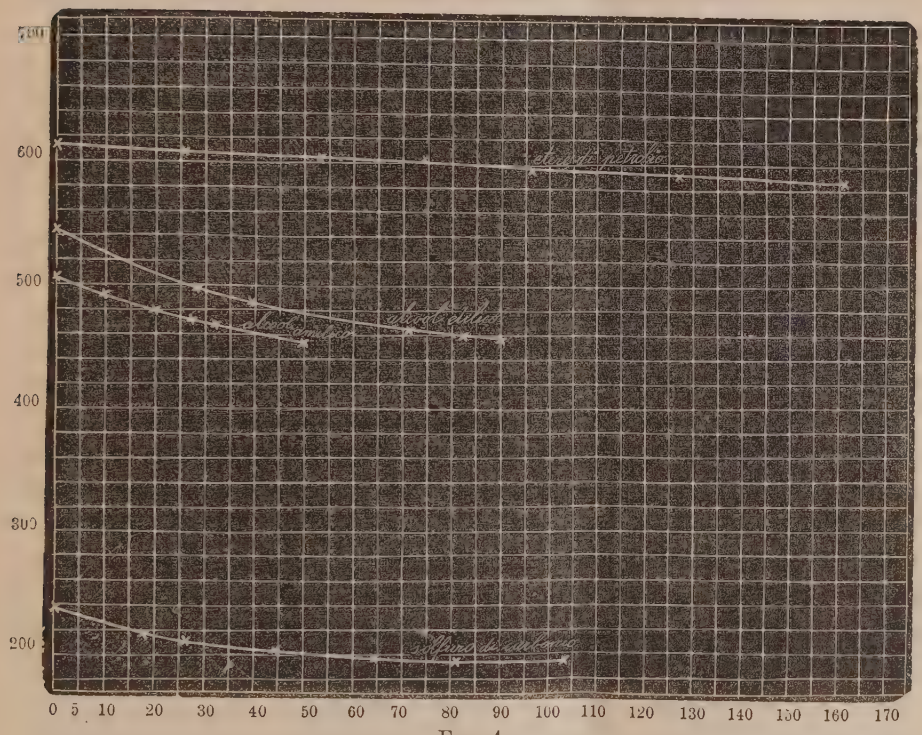


Fig. 4.

subito come queste curve tendano a diventare, alle temperature più basse, asintotiche ad una parallela all'asse delle temperature.

Geologia. — *I pretesi grandi fenomeni di carreggiamento in Sicilia.* Nota del Corrispondente Giovanni Di-Stefano.

I. *Sicilia occidentale.* — I Signori prof. M. Lugeon ed E. Argand, con tre comunicazioni all'Accademia francese delle Scienze (1), hanno creduto di potere stabilire che in Sicilia si osservano dei grandiosi fenomeni di carreggiamento (*charriage*). Le isole Egadi, i monti del Palermitano, la catena delle Madonie, i gruppi calcarei e dolomitici della prov. di Girgenti e financo i Monti Peloritani non avrebbero radici e non sarebbero autoctoni. Da una catena che dovette esistere nel mare a Nord dell'isola si sarebbe divelta una enorme scaglia, che fu trascinata per parecchie centinaia di chilometri sino a Girgenti, all'inizio della Piana di Catania (Gruppo del monte Judica), a Taormina e a Messina, accompagnata da fatti tettonici più o meno complicati. Il grande movimento si sarebbe continuato in Calabria, dando origine al presente arco cristallino, che comprende l'Aspromonte, la Serra S. Bruno, la Sila e la così detta Catena cristallina litorale, dalla Stretta di Catanzaro fin presso Diamante. I mari del Miocene e del Pliocene avrebbero parzialmente erosa questa scaglia della crosta terrestre, riducendola in lembi discontinui. I citati autori credono che tale trascinamento di masse rocciose, prodotto da una spinta proveniente dal Nord, sia avvenuto principalmente durante l'Eocene superiore e che con probabilità si sia continuato fino nel Tortoniano.

I due valenti geologi svizzeri tentano così di applicare alla Sicilia quella teorica dei grandi carreggiamenti che ha avuto buona fortuna per spiegare la tettonica di alcune regioni alpine, principalmente per opera di uno di loro (Lugeon). Se non che in queste si osservano, per poterla sostenere, dei fatti ben altrimenti fondati e di ben altro significato di quelli che essi credono di aver rilevato sulla Carta geologica dell'isola nostra. Giacchè l'ipotesi della grande falda di ricoprimento siciliana, appena emessa, comincia ad essere accettata da varî geologi stranieri e se ne vogliono trarre di già importanti conseguenze orogenetiche e stratigrafiche, credo necessario di esaminare il valore delle affermazioni dei signori Lugeon e Argand, principalmente per quanto riguarda la Sicilia occidentale, che è il terreno su cui è germogliata la loro ipotesi. Si vedrà che questa ha per base un'interpetrazione inesatta o affatto arbitraria dei fatti osservati sulla Carta geologica e la

(1) M. Lugeon et E. Argand, *Sur de grands phénomènes de charriage en Sicile.* Comptes rendus d. l'Ac. d. Sc., t. CXXLII, 23 avril 1896; *Sur la grande nappe de recouvrement de la Sicile.* Ibid., 30 avril 1896; *La racine de la nappe sicilienne et l'arc de charriage de la Calabre.* Ibid., 14 mai 1906.

mancanza di osservazioni locali, che pure erano assolutamente necessarie e che quegli autori avrebbero dovuto eseguire, essendo stati, per quanto poco, in Sicilia.

L'ipotesi della grande falda di ricoprimento si fonda sulla pretesa sovrapposizione dei terreni mesozoici della Sicilia occidentale, di parte di quelli dell'orientale, nonchè delle roccie cristalline antiche dei Monti Peloritani, alle argille scagliose (*Flysch*) dell'Eocene medio. Osservando, sulla Carta, delle masse di dolomie e calcari secondari circondati dall'Eocene, Lugeon e Argand pensano che esse si accavallano su questa formazione. Così, per limitarmi per ora alla Sicilia occidentale, scrivono che lungo la base delle Madonie, dei monti di Palermo e degli altri dell'interno dell'isola le argille scagliose eoceniche penetrano sotto il Trias, il Giura e il Cretaceo. La Conca d'oro e la gola di Sferracavallo presso Palermo sarebbero *le finestre* da cui si scorge il substrato eocenico dei nostri monti secondari.

Esamineremo queste affermazioni prima in via generale e poi nei casi particolari che i due esimî studiosi di tettonica dicono di aver verificato in qualche punto del paese. Il motivo orografico della Sicilia occidentale è dato da masse grandi e piccole di dolomie e calcari di età mesozoica le quali spuntano attraverso i terreni terziari, specialmente tra l'Eocene medio. Alcune masse sono acclivi da tutti i lati e sembrano aver costituito delle piccole isole; ma la massima parte si mostrano erte da un lato e declivi dall'altro. Il lato declive s'immerge regolarmente sotto l'Eocene, che è non di raro accompagnato da altri sedimenti terziari e portato in vari casi ad altezze superiori agli 800 m.; ai piedi del lato scosceso sta anche l'Eocene, sotto a cui compaiono non infrequentemente degli strati mesozoici. Avviene, ma non spesso, che si osservino delle anticlinali complete, e allora le gambe di queste spariscono pure sotto l'Eocene.

La linea di contatto tra i lati acclivi dei monti e l'Eocene medio, rappresentato da argille scagliose varicolori, associate con arenarie, marne, calcari marnosi, brecciuole calcaree fossilifere e ftaniti, è assai spesso molto netta, sicchè le relazioni tra i terreni secondari e il *Flysch* eocenico possono rilevarsi bene. Or da qualunque lato si osservi la base dei monti della Sicilia occidentale non si vede mai l'Eocene penetrar sotto il Trias o sotto gli altri strati secondari, contrariamente a quanto Lugeon e Argand affermano. Se l'immersione esistesse finirebbe con l'osservarsi in modo sicuro, in una regione così vasta, dove sono tanti profondi valloni e tante sezioni naturali e dove il contatto tra i sedimenti secondari e le argille eoceniche è scoperto almeno su tre lati dei monti. Si pensi anche che là dove delle argille stanno sotto roccie più resistenti, come nel nostro caso sono i calcari e le dolomie, si sogliono formare su questa linea di contatto delle larghe soluzioni di continuità, fianco delle grotte, che facilitano le osservazioni. Dunque in un modo o nell'altro il ricoprimento dovrebbe vedersi direttamente; invece non appare mai. Si vedono bensì in alcuni luoghi,

come nella parte S. O. del bacino di Palermo, alla base del Pizzo Busambra nell'interno dell'isola e nei monti di S. Stefano Quisquina, delle argille associate con straterelli calcarei penetrar veramente sotto le dolomie e i calcari selciferi del Trias superiore; ma esse, come diremo più sotto, non sono eoceniche. La verità è che nei dintorni di Palermo, di Termini-Imerese, lungo le Madonie e nell'interno dell'isola, l'Eocene, con lembi di terreni mesozoici, urta al lato acclive dei monti per effetto di fratture con rigetto, longitudinali e trasversali, normali e verticali. Tali spostamenti non devono riguardarsi come un mezzo artificioso e antiquato d'interpretazione tettonica; invece sono fatti reali, secondo è dimostrato non solo dalla mai osservata sottoposizione delle argille eoceniche al secondario, ma anche dal fatto inconfutabile che le alte e ripide pareti, alla cui base urtano l'Eocene e i terreni secondari, sono spesso perfettamente levigate e profondamente scannellate. Splendidi esempi di specchi di faglia abbiamo nel bacino di Palermo, p. es. sopra la Grazia e alla base del M. Grifone; a Termini-Imerese e lungo il fronte occidentale delle Madonie, da Scillato al Bosco d'Isnello. Il bacino di Palermo è il prodotto di varie fratture; ma non sempre i monti che circondano la Conca d'oro sono troncati dagli spostamenti, chè in qualche caso, come nel gruppo delle alture di Bellolampo, i loro fianchi scendono a immergersi regolarmente sotto le argille dell'Eocene medio della pianura.

Entriamo ora nell'esame di vari casi particolari indicati dai sopraddetti autori. Per Lugeon e Argand, sotto la pittoresca massa triassica di M. Cuccio (1050 m.) penetra una striscia di argilla eocenica, che dall'alto scende fino alla pianura e da S. Isidoro e Baida si segue fino a Boccadifalco, alla Rocca e fin sotto Monreale, circondando il gruppo triassico dei monti di S. Martino, sotto i quali s'immerge. Inferiormente al Trias e all'Eocene del M. Cuccio comparirebbe, sempre secondo tali autori, il supposto Cretaceo della Serra di M. Cuccio, la quale sta sopra gli strati dei monti di Bellolampo, ritenuti da Lugeon e Argand come esclusivamente cretacei e giurassici. Sulla via di Torretta e Carini, cioè sul versante opposto a quello di Palermo, questi ultimi strati coprirebbero l'Eocene. Si tratterebbe quindi di un ricoprimento multiplo: vediamo pertanto quale sia la verità.

A una notevole altezza, sotto il lato N. O. del culmine di M. Cuccio, si osserva sul Trias un piccolo lembo di *Flysch* eocenico, sfuggito alla denudazione, rappresentato essenzialmente da arenarie quarzose giallastre e color cioccolatta. Da quel punto fino al M. Sant'Isidoro non si ritrova più l'Eocene; esso ricompare, pendente a Est, alla Portella di Daino, un po' ribassato da un leggiero spostamento, ma sempre sulla dolomia triassica e mai sotto, come avremo occasione di ripetere qui appresso. Il *Flysch* eocenico abbonda poi nella pianura, orlando i monti; ma o sta direttamente sugli strati secondari, come sotto M. Sant'Isidoro, sotto il Cozzo di Bellolampo e Gibilforni, o urta a ripide pareti, senza mai penetrarvi sotto. Tra il Trias

del M. Cuccio e la Serra omonima non s'interpone alcun cuscinetto eocenico, nè detta Serra è probabilmente cretacea, come, non si sa perchè, suppongono i due geologici svizzeri; essa invece è costituita interamente di dolomie e calcari dolomitici del Trias superiore e la sua sottoposizione alla parte elevata del M. Cuccio è normale. Non avviene qui dunque alcun ricoprimento.

I calcari, spesso marmorei, del Cozzo di Bellolampo non sono titonici, come una volta tutti credevamo. La Carta naturalmente riproduce quell'opinione; però le ricerche recenti hanno dimostrato che essi appartengono al Trias. Vi si raccoglie una fauna abbondante di gasteropodi che non è più antica di quella di Esino. Quegli strati non urtano al Trias superiore della Serra di M. Cuccio, ma vi s'immergono sotto regolarmente e costituiscono il nucleo di una volta, alla quale prendono parte le dolomie del M. Cuccio e della Serra omonima, col Lias inferiore di M. Cuccitello (non indicato sulla Carta geologica) e gli strati giurassici e cretacei del gruppo di Bellolampo. Questo insieme pende a Est, S-E. e S. sulla Conca d'oro mentre gira da S-O. a N. dalla base della Serra di M. Cuccio, lungo la così detta Scala di Carini, al lato di Torretta, Carini e Capaci. Gli strati s'immergono sotto l'Eocene sia sul versante di Palermo, che su quello opposto, il che è il contrario di quanto Lugeon e Argand asseriscono. Tra Torretta, Cozzo Cugno e M. Colombrina gli strati giurassici e cretacei, sovrapposti al nucleo triassico, spariscono sotto il *Flysch* eocenico, formando una sinclinale, per rialzarsi al M. Colombrina, il quale costituisce una seconda anticlinale, spezzata sul lato N-O. Come si vede, il ricoprimento multiplo nel gruppo M. Cuccio-Bellolampo non esiste.

La collina di dolomie e calcari dolomitici del Trias superiore, detta M. S. Isidoro, da distinguere da un'altra omonima e contigua, costituita da travertino, sarebbe, secondo i signori Lugeon e Argand, sovrapposta all'Eocene, come un'isola nuotante sopra un mare di *Flysch*. Essa non è che l'estrema propaggine della Serra di M. Cuccio, rispetto alla quale è leggermente ribassata, come abbiamo detto, da un piccolo spostamento e scende a immergersi sotto le argille scagliose eoceniche. Un lembo di queste, che un tempo ricoprivano tutto il monte, si trova portato pure dentro la piccola frattura; però non penetra sotto le dolomie, chè invece sta sopra di queste nel modo più evidente. Per convincersene basta scendere dalla Portella di Daino verso la strada di Baida. Il piccolo lembo di Eocene non si riunisce con quello della pianura, come farebbe credere la Carta, sulla quale del resto questo piano geologico è a torto segnato come se si addentrasse molto profondamente nei valloni sotto Baida, Gibilforni e Billiemi.

Anche M. Meccina, che sta sul limite dell'alta e della bassa valle dell'Oreto, è per i due geologi svizzeri formato da un gruppo di strati secondari (Trias e Lias) sovrapposto al *Flysch* eocenico. Invece, da qualunque lato si studî quel pittoresco monte, non si vedono mai le argille scagliose uscir da sotto

la dolomia triassica. Sul lato meridionale le argille stanno direttamente sopra il Trias e il Lias, che pendono a N-E. e a E.; su quello settentrionale, cioè lungo la valle della Cannizzara, esse si appoggiano allo scosceso fianco dolomitico del monte, ma non vi penetrano mai sotto; anzi, là dove la parete lentamente si abbassa, vi salgono sopra.

Il torrente detto Fiumelato ha profondamente inciso il M. Meccina e in fondo alla stretta gola non compare l'Eocene come substrato della dolomia triassica, mentre sui lati del monte esso sale ben più alto che il letto del torrente. Sul lato sinistro della valle Cannizzara le argille scagliose sono tanto alte quasi quanto il Meccina; è chiaro che esse dovettero coprirlo interamente prima che la denudazione avesse formata quella valle. L'Eocene, il Lias e il Trias sono, rispetto ai monti di Monreale-Pioppo e del Parco, ribassati da tre fratture, delle quali le due principali sono parallele e dirette da N-E. a S-O. Le pareti di frattura sono nette alla Grazia e tra Pioppo e Spartiviolo. Sotto di queste non s'immerge mai l'Eocene; esso non compare nè lungo i valloni trasversali, nè lungo quelli longitudinali. Immediatamente a valle del Pioppo un profondo burrone corre precisamente sulla linea di contatto tra l'Eocene e il Trias, sicchè la parete sinistra è formata di dolomie e calcari triassici e la destra di argille eoceniche. Le roccie del Trias sono ivi tagliate in alta parete verticale e ad essa si appoggia l'Eocene in modo evidente. Questi rapporti sono creati da uno spostamento e non dalla sottoposizione del *Flysch* eocenico al Trias.

Accennerò ora a un fatto che può avere contribuito a trarre in inganno i signori Lugeon e Argand, i quali non hanno tenuto conto degli studî posteriori al rilevamento della Carta geologica, la quale attribuisce all'Eocene una troppo grande estensione nella parte superiore di quella che essi chiamano *la finestra Oreto-Palermo*. L'Eocene in vero non va più in là dei dintorni del M. Meccina e del Pioppo, e quivi è solo limitato a una stretta zona che orla la frattura di cui abbiamo parlato; invece la vasta china, che dai monti triassici scaglionati lungo la strada rotabile Pioppo-S. Giuseppe Iato scende verso Fiumelato e il Parco, è in grande parte costituita da un'altra formazione a tipo di *Flysch*, la quale veramente sta sotto le dolomie e i calcari selciferi del Trias e in alcuni punti vi è direttamente associata. Si tratta di marne argillose fissili, grigie o giallastre, con frequenti intercalazioni di calcari lastriformi compatti e di brecciuole calcaree. Al tempo in cui si rilevò la Carta mancavano gli elementi paleontologici che chiarissero l'età di questa formazione, la quale fu riferita all'Eocene per i caratteri litologici; più tardi le ricerche del prof. Gemmellaro (1), alle quali in principio io stesso ebbi la fortuna di partecipare, vi fecero scoprire un'importante fauna di cefalopodi e di brachio-

(1) Gemmellaro G. G., *I cefalopodi del Trias superiore della regione occidentale della Sicilia*. Palermo 1904.

podi del Trias superiore. Le nuove escursioni da me fatte confermano che tale insieme di strati si estende per le regioni Giacalone, Barone, Pezzenti, Fontana Fredda, Portella della Paglia, Strasatto, Costa di Carpeneto, base del Cozzo Arcomisi e Cozzo Paparita, Torrettella ecc.

Sedimenti triassici simili, già attribuiti all'Eocene, si presentano nel gruppo del M. Judica (Catania); tra S. Stefano Quisquina e Cammarata e nella regione Pirrello, alla base del Pizzo Busambra, tra Corleone e il Bosco della Ficuzza. Non è superfluo dire che in questi territorî esiste anche il *Flysch* eocenico, il quale, salvo che nel gruppo del M. Judica, come qui appresso diremo, non è mai sottoposto ai terreni mesozoici.

Nella parte superiore della così detta *finestra Oreto-Palermo* non vi è dunque alcun ricoprimento e non ve ne è anche in quella inferiore. La larga gola di Sferracavallo non è una seconda *finestra*, perchè il lembo di Eocene che vi si trova non sta sotto la dolomia triassica, ma è chiaramente sovrapposto in trasgressione al Trias e ai calcari con gasteropodi e *Toucasia* (Urgoniano della Carta). La dolomia del Trias compare nel fondo della gola al passaggio a livello di Sferracavallo; i calcari a *Toucasia* (il Lias indicato dalle Carta va invece riferito ai calcari a gasteropodi del Cretaceo) si presentano sul mare e su di essi si stende il ristretto lembo eocenico. Questi sedimenti, che formano la base di quell'andito aperto attraverso i monti di Palermo, sono incassati tra due pareti costituite da calcari cretacei, le quali alla loro volta si appoggiano ad altre due alte e ripide pareti di dolomia triassica. Sull'alto dei monti dolomitici che rinserrano la gola si ritrovano il Cretaceo e dei piccoli rimasugli di arenarie eoceniche. È chiaro che i lembi di Trias, Cretaceo ed Eocene, occupanti il fondo della così detta *finestra*, si presentano in quella posizione perchè ribassati da due fratture parallele dirette da N.O a S.E. Non si può dare altra spiegazione dell'origine di quell'apertura; essa del resto non è dovuta all'erosione, in un luogo dove mancano dei torrenti di qualche importanza.

L'applicazione dell'ipotesi dei grandi carreggiamenti alla nostra grande isola non va molto facilmente per Lugeon e Argand; essi urtano a non poche e gravi difficoltà, dalle quali tentano di trarsi fuori o ammettendo caratteri speciali pei carreggiamenti siciliani o dichiarando di non averne abbastanza studiati i particolari. Così il massiccio secondario della Serra della Cometa (m. 1031), tra Piana dei Greci e S. Giuseppe Jato, sembra anche a loro, come infatti è, un'anticlinale ben radicata sotto l'Eocene medio; ma, per poterlo riguardare sempre come un lembo di ricoprimento, sono obbligati a dire che potrebbe trattarsi della continuazione della supposta falda di ricoprimento dei Monti Castellaccio e Pellegrino (Palermo), la quale sparisce sotto il gruppo dei monti triassici S. Martino-Grifone-Pelevet per riapparire alla Serra della Cometa. Nello stesso tempo circondano la loro supposizione di tanti dubbî e di tante riserve da persuadere il lettore a non accettarla.

I due valenti studiosi di tettonica, osservando che gli strati della Serra di M. Cuccio (e lo stesso avviene per quelli del Cozzo di Bellolampo e di Gibilforni) scendono ad immergersi sotto le argille scagliose a S. e a S-E. e che gli stessi fatti si rilevano nei monti della Piana dei Greci, determinano che la grande falda di carreggiamento venne dal Nord; ma naturalmente si affrettano ad aggiungere che le superficie di trasporto sono *plongeantes*. Nello stesso tempo, siccome ci sono masse che pendono in direzioni differenti, stabiliscono anche che tali superficie sono inclinate trasversalmente al senso della spinta e che in generale i lembi di ricoprimento si abbassano verso il mar Tirreno. Nel fatto poi quelle che sarebbero masse carreggiate s'inclinano sotto l'Eocene in tutti i sensi. Senza bisogno che io mi fermi qui a notare i monti costituiti da strati secondari che s'immergono sotto il *Flysch* a S. o prossimamente, dirò che i terreni triassici, giurassici o cretacei penetrano sotto il *Flysch* eocenico al Cozzo Petroso presso Trabia con pendenza a N.; nel gruppo montuoso di Bisacquino e di Prizzi a N. e a NE.; al M. S. Calogero di Sciacca a N. NE.; al M. Barafò, tra Corleone e Campofiorito, a NE.; al M. Bonifati di Alcamo a NO.; al M. Inice (Castellamare del Golfo) a O. NO.; presso Marineo a NO. e in alcuni punti dei dintorni di S. Stefano Quisquina financo a O., come nella regione Finocchiara. Potrei moltiplicare gli esempi per dimostrare che le pretese masse di carreggiamento inclinano ai quattro punti cardinali e nelle direzioni intermedie e che arbitrariamente se ne attribuisce la provenienza dal N. e si danno ad esse caratteri speciali per non dire che sono ben radicate sotto l'Eocene.

Prima di terminare queste osservazioni, debbo dir qualche cosa sopra un'altra affermazione dei due autori svizzeri, cioè che sotto lo spesso mantello degli scisti argillosi eocenici, sui quali, secondo essi dicono, riposano in modo anormale i monti mesozoici, non compaia mai il substrato secondario autoctono. Avendo essi stabilito che le radici delle nostre masse secondarie stanno sepolte nel mar Tirreno a N. dell'isola, è naturale che non ne debbano riguardare alcuna come indigena; ma chi è libero di preconcetti teorici può vedere le cose ben altrimenti. Per essere brevi esaminiamo quello che avviene in una regione, la quale, seguendo le idee di Lugeon e Argand, sarebbe tipica per i carreggiamenti. Il M. S. Calogero di Termini-Imerese è per gli autori un lembo di ricoprimento, posto sopra un lato di quell'angolo rientrante che, secondo loro, fa la grande falda di carreggiamento tra le Madonie, orientate NO-SE., e il sopraddetto monte. Questa pittoresca, scoscesa ed alta massa di terreni secondari, elevata sul prossimo mare di 1315 m., è stata di già ben descritta dal Baldacci (1) e sarebbe quindi superfluo che io ritornassi qui a darne un cenno geologico. Le roccie che la costituiscono, dolomie e cal-

(1) Baldacci L., *Descrizione geologica dell'isola di Sicilia*, 1886.

cari del Trias superiore, calcari e scisti del Lias medio e superiore, calcari del Titonico, pendono a SE., immergendosi sotto il *Flysch* eocenico, nel versante del fiume Torto. Sul lato opposto il monte è tagliato a picco, formando un'alta e aspra parete calcareo-dolomitica ai piedi della quale si ritrova il *Flysch*, rappresentato da argille scagliose con marne argillose fissili, e numerose e regolari intercalazioni di calcari contenenti una fauna dell' Eocene medio, composta di specie ben determinabili dei generi *Operculina*, *Nummulites*, *Assilina*, *Orthophragmina*, *Baculogypsina* ecc., associate con *Lepidocyclina* che saranno presto illustrate (1). Questa formazione non penetra

(1) L'asserita esistenza delle *Lepidocyclina* nell'Eocene si tenterebbe spiegare per mezzo di varie ipotesi dagli autori che vorrebbero limitare la diffusione geologica di questo genere in Europa solo allo Stampiano superiore ed al Miocene inferiore. Così il dott. Roberto Douvillè (*Observations sur quelques travaux relatifs au genre Lepidocyclina*. La Feuille d. jeun. nat., 1er sept. 1906) ne attribuisce la presenza nei sedimenti eocenici di Sicilia agli effetti dei pretesi carreggiamenti, o a non bene osservate inclusioni di lembi miocenici nelle pieghe dell'Eocene o a un rimaneggiamento di strati eocenici ed oligocenici operato dal mare miocenico. Invece, per quanto riguarda la Sicilia, posso affermare che l'associazione di *Lepidocyclina* e di *Nummulites* eoceniche è certa in strati sicuramente eocenici, in posto e non rimaneggiati.

Per restringermi al vallone Tre Pietre e alle immediate circostanze, dirò che ivi nei calcari solidi e tenaci, ripetutamente e regolarmente intercalati nelle argille scagliose, che si sovrappongono direttamente, o con l'intermezzo di pochi strati di calcare luteziano, in concordanza e in intimo legame litologico, sul Cretaceo superiore, si osservano *Operculina* (*O. complanata Defr.*, ecc.) *Assilina* (*Pellatispira*) *Madarászi* v. Hantk.; *Nummulites* (*N. crassa* Boubée = *N. perforata* auct.; *N. striata* d'Orb., *N. biarritzensis* d'Arch., *N. Guettardi* d'Arch. et *H. N. Tchihatcheffi* d'Arch., ecc.); *Orthophragmina* (*O. Pratti* Michl. sp., *O. Di-Stefanoi* Checc., *O. sella* d'Arch. sp., *O. patellaris* Schloth. sp., *O. radians* d'Arch., ecc.); *Baculogypsina* (*B. tetraë dra* Gümb. sp.) ecc., associate con *Lepidocyclina* a maglie ogivali ed esagonali. Noterò quì che la *N. crassa* Boubée = *N. perforata* auct. in Sicilia non si presenta solo nel Luteziano, ma anche in tutta la serie bartoniana. In alcuni strati calcarei di quella alternanza abbondano le Nummuliti eoceniche e le Ortofragmine; in altri invece le Lepidocicline predominano di molto su queste, che sono spesso rappresentate da specie ben determinabili.

Sopra le argille scagliose stanno i noti calcari marnosi bianchi con fucoidi, ben stratificati e in posto, nelle colline d'Impalastro, alla Rocca, proprio nell'abitato di Termini; a Patara, ecc. Intercalate in questa formazione sono delle brecciuole calcaree assai tenaci, ricche di *Alveolina*, *Nummulites* eoceniche, *Orthophragmina*, ecc., fra i quali generi si trovano anche *Lepidocyclina*. Per limitarmi alla regione più vicina al M. S. Calogero, dirò che le brecciuole solide intercalate nei calcari bianchi marnosi d'Impalastro e Rocca contengono *Lepidocyclina* e *N. crassa* Boubée, *N. striata* d'Orb., *N. scabra* Lmk., *N. curvispira* Mgh., *N. Rouaulti* d'Arch. et H. ecc., *Assilina* (*A. granulosa* d'Arch., ecc.), *Orthophragmina* (*O. Pratti* Michl. sp., *O. sella* d'Arch. sp., *O. stellata* d'Arch. sp., *O. radians* d'Arch. sp., *O. patellaris* Schlloth., ecc.). Sia nel vallone Tre Pietre che nelle colline d'Impalastro e Rocca l'alternanza dei calcari e delle brecciuole calcaree, rispettivamente nelle argille e nei calcari bianchi a fucoidi, è così regolare e ripetuta da fare escludere qualunque sospetto di rimaneggiamento. Il carattere litologico è uniforme; inoltre quegli strati mostrano bensì delle ondulazioni, ma non dei forti ripiega-

mai sotto il gruppo montuoso, invece si appoggia chiaramente alla ripida parete

---

menti che possano far sospettare delle inclusioni di piccoli lembi di terreni oligocenici o miocenici nell'Eocene.

La posizione superiore dei calcari marnosi a fucoidi (che del resto alternano con la parte più elevata delle argille scagliose) potrebbe far supporre che essi appartengano alla porzione superiore del Bartoniano; ma questo non si può provare paleontologicamente. Infatti l'insieme delle specie dei calcari marnosi a fucoidi, tra le quali si distinguono per abbondanza e buona conservazione *Nummulites crassa* Boubée, *N. laevigata* Brug., *N. scabra* Lmk., *N. curvispira* Mngh., ed un gran numero di *Alveolina*, non permettono di vedere un livello molto alto del Bartoniano in tali calcari marnosi a fucoidi, nè quindi nelle sottostanti argille scagliose. Probabilmente tutta quella formazione, molto spessa, rappresenta il Bartoniano inferiore; ma negli strati più bassi comprende forse una parte del Luteziano.

Nei dintorni di Termini esiste anche un orizzonte più elevato con Nummuliti, Ortofragmine e Lepidocicline. Sui calcari marnosi a fucoidi e sulle argille scagliose, quando quelli mancano, esiste un'altra formazione costituita di argille con arenarie quarzose giallastre, fine e grossolane, e strati di un calcare grossolano, tenero e grigio, ricco di litotanni, passante a una brecciuola marnoso-calcarea, grigia, ora tenera e facilmente disgregabile, ora tenace e con un aspetto assai differente da quello delle tenaci brecciuole calcaree intercalate nelle argille scagliose e nei calcari marnosi a fucoidi del Bartoniano inferiore. I primi indizii dell'esistenza di questo calcare grossolano passante a brecciuola grigia si osservano nelle regioni Impalastro e Rocca. In questi luoghi se ne vedono sulle argille scagliose o sui calcari marnosi dei pezzi e dei blocchi non in posto, sparsi sul suolo. La facile disgregabilità di questa roccia fa sì che sul terreno coltivato si raccolgono mischiati dei fossili appartenenti al Bartoniano inferiore e ad un livello più elevato. L'esistenza del gen. *Lepidocyclina* nell'Eocene non è da noi stabilito per mezzo di questa miscela recente di fossili di varia provenienza, non dovuta però certamente ad un rimaneggiamento del mare miocenico; ma sulla base delle brecciuole solide raccolte in posto dentro le argille scagliose del vallone Tre Pietre e tra i calcari marnosi a fucoidi.

In varie escursioni fatte col dott. G. Checchia-Rispoli e col dott. M. Gemmellaro, abbiamo finalmente trovato in posto il calcare grossolano passante a brecciuola marnosa grigia, dentro la formazione argilloso-arenacea, sulle alture della contrada Ognibene; sul lato ovest del Monte Corona e nella regione Rosario, come anche in luoghi molto discosti da questi, presso il mare, cioè nello sperone interposto tra il basso Vallone Tre Pietre ed il Vallone Cucca. Questo calcare grossolano è addirittura gremito di Nummuliti, Ortofragmine e Lepidocicline; ma è indubbiamente superiore alle argille scagliose con brecciuole nummulitiche (contenenti Lepidocicline) del Vallone Tre Pietre ed ai calcari marnosi a fucoidi d'Impalastro e della Rocca. La formazione argilloso-arenacea della quale parliamo fu già, per quanto riguarda le regioni superiori alla Rocca e ad Impalastro, riferita all'Oligocene dal prof. G. Seguenza e dal prof. S. Ciofalo (*L'Oligocene dei dintorni di Termini Imerese*, 1886), ma non era ancora stata indicata presso il mare. Il riferimento all'Oligocene avvenne sulla base di vari coralli e di pochi molluschi, questi ultimi appartenenti per lo più a specie nuove. Non erano finora stati trovati in tale formazione degli strati calcarei con foraminiferi, che invece vi sono abbondanti. La provenienza dei coralli e dei molluschi è dubbia, perchè questi non furono raccolti in posto, sebbene sparsi sul terreno lavorato, nella parte inferiore di quella formazione. A noi non è stato dato di trovarne altri. Si sconoscono i calcari da cui provengono quei coralli, i quali mancano certamente nel calcare grossolano passante a brecciuola tenera. Noi siamo co-

che lo taglia, come si osserva percorrendo la lunga linea di contatto tra le argille

---

stretti così a doverci avvalere solo dei fossili raccolti sicuramente in posto, cioè dei foraminiferi.

Il descritto calcare grossolano contiene un gran numero di *Orthophragmina*, riferibili a circa dieci specie, tra le quali citiamo: *O. Di Stefanoi* Checchia, *O. stellata* d'Arch. sp., *O. stella* Gümb. sp., *O. patellaris* Schloth. sp., *O. dispansa* Sow. sp., *O. trigonalis* Checchia, ecc.; varie specie di *Lepidocyclina* tipiche, di ottima conservazione; *Assilina spira* de Roissy, e *A. Madarászi* v. Hantk. sp.; *Gypsina globulus* Reuss, varie nummuliti ben determinabili, tra cui cito *N. distans* Desh. (rara), *N. laevigata* Brug. sp., *N. Tchihatcheffi* d'Arch., *N. Boucheri* de la H., *N. Fichteli* Micht., var. *garansensis* Joly et Leym., *N. sub-Capederi* Prev., oltre a radioli di *Cidaris acicularis* d'Arch. e a frammenti di *Pecten* e di *Ostrea*. Nonostante il grande materiale raccolto non ho finora osservata la *N. intermedia* d'Arch. Sul fondamento dei fossili raccolti in posto, che finora sono i soli foraminiferi, noi non possiamo riferire quel calcare nettamente all'Oligocene. La *N. Boucheri* si trova in Sicilia anche nel Bartoniano (Tellini A., *Relazione delle escursioni fatte nei dintorni di Taormina nei giorni 3-4 ottobre 1891*; 1892). Lo stesso Tellini la cita nel Bartoniano di Gassino (insieme con *N. complanata, N. Tchihatcheffi, N. striata*, ecc., 1888), senza che questa citazione sia stata finora contraddetta dagli studiosi che dopo si sono occupati di quella formazione. Inoltre debbo far notare che la *N. Fichteli* è recentemente indicata dal prof. Henri Douvillé (v. *Bull. Soc. Geol. France, 4e serie, tome VI, 1906*) negli strati di Roncà nel Vicentino. L'associazione di un gran numero di *Orthophragmina* con *Nummulites* eoceniche di determinazione assolutamente certa (*N. distans, laevigata, Tchihatcheffi, sub-Capederi* etc.) fa credere che si tratti o di un livello alto del Bartoniano, forse come quello delle rupi del Cachou a Biarritz (nel quale il sig. Boussac ha trovato anche la *N. intermedia*) o di strati di passaggio dall'Eocene all'Oligocene. La questione, per quanto riguarda l'età precisa del sedimento di Termini-Imerese, non si può dire ancora definitivamente risolta; vedremo quello che apporteranno le ricerche ulteriori, da noi sempre continuate con cura ed obbiettività; ma resta sicuramente provato il fatto che il genere *Lepidocyclina* è in questa formazione pure associato con alcune *Nummulites* eoceniche e con *Orthophragmina*, il che indica che tale associazione non è incompatibile. Come si vede, a Termini-Imerese sono noti finora almeno due livelli con Nummuliti eoceniche, Lepidocicline e Ortofragmine, rappresentati da strati in posto, e di questi nessuno è miocenico.

Il dott. G. Checchia-Rispoli, assistente alla cattedra di Geologia dell'Università di Palermo e che ha pel primo sostenuta la presenza delle *Lepidocyclina* nell'Eocene, sta pubblicando un esteso lavoro geologico e paleontologico, in cui le questioni che ho accennate avranno un assai più ampio svolgimento.

Queste parole erano già scritte quando mi è pervenuta una Nota preventiva del dott. R. Douvillè sulle argille scagliose dei dintorni di Termini-Imerese e sul Terziario della costa italiana del canale di Otranto (*Sur les « argiles écailleuses » et sur le Tertiaire de la côte italienne du canal d'Otrante*. C. R. somm. d. séances d. la Soc. géol. de Fr., nn. 17 e 18; 17 déc. 1906). Esso è in buona parte il frutto di poche frettolose escursioni che il Douvillè sempre sotto l'impero di preconcetti finora non abbandonati, fece recentemente nel Palermitano, quasi sempre nella compagnia mia e dei signori Ciofalo, com'egli stesso gentilmente ricorda. In questa Nota sono abbandonate l'ipotesi dei carreggiamenti e quella dei possibili lembi miocenici pizzicati fra l'Eocene; ma, per spiegare l'associazione di Nummuliti eoceniche e *Orthophragmina* con *Lepidocyclina*, è mantenuta quella del rimaneggiamento miocenico. Io debbo insistere sul fatto che questa associazione si verifica

eoceniche e le dolomie con calcari del Trias superiore, i burroni che la solcano e il lungo e profondo vallone Tre Pietre fin dove assume il nome di

---

certamente là dove il Douvillè dice di non averla trovata, cioè nei calcari solidi e in posto intercalati nelle argille scagliose eoceniche del vallone Tre Pietre e nei superiori calcari marnosi bianchi della Rocca e d'Impalastro, ecc. Inoltre debbo ripetere che tale associazione avviene anche in un livello più alto di quello delle argille scagliose e dei calcari bianchi a fucoidi. I calcari di questi due livelli sono bene stratificati e in posto e non possono essere rimaneggiati dal mare del Miocene. Il Douvillè a Termini non conobbe del secondo livello con *Lepidocyclina* le rocce ben stratificate *in situ*; ma solo qualche masso dei calcari grossolani grigi, disceso dalle alture fin sopra le argille scagliose d'Impalastro. Dall'esame dei fossili di questi blocchi marmosi non in posto e da quello degli altri di varia provenienza, trovati sciolti sul terreno lavorato ad Impalastro ed alla Rocca, egli credette a torto di poter dedurre l'esistenza di un rimaneggia mento di quelle argille scagliose avvenuto nel Miocene.

Per quanto riguarda i calcari con *Lepidocyclina* e piccole *Nummulites* di Bagheria io non ho qui lo spazio per scriverne quanto è necessario; ma dirò che la loro attribuzione al Miocene insieme con le argille scagliose è ingiustificata. I calcari a *Lepidocyclina* i quali cominciano in basso sullo spuntamento luteziano di Colle Corvino, si ripetono a varia altezza in posto dentro le argille sovrapposte, da quel luogo alle prossime regioni Coda di Volpe, Vallone di Casteldaccio, Bellacera, Vannucci ed Amalfitano; ma nelle stesse argille si ripetono anche gli strati calcarei con un discreto numero di *Alveolina*, tra cui è *A. elongata* d'Orb.; molte *Orthophragmina*, appartenenti quasi tutte a specie ben note e varie Nummuliti, fra le quali cito *N. Ramondi* Defr., *N. Tchihatcheffi* d'Arch., *N. striata* d'Orb., *N. Guettardi* d'Arch., et H. ecc. Noi siamo qui dunque nell'Eocene. Questo insieme di calcari e argille è compreso tra il Luteziano molto fossilifero, alla parte inferiore, e i calcari marnosi bianchi, alla parte superiore, contenenti Nummuliti eoceniche, Ortofragmine. Alveoline e Lepidocicline, come a Termini-Imerese. Scevro dal preconcetto teorico che Nummuliti eoceniche, Ortofragmine e Lepidocicline costituiscano un'associazione incompatibile, rimango nella mia convinzione che il genere *Lepidocyclina* visse anche nell'Eocene.

Nulla ho da modificare a quanto scrissi intorno all'Eocene della Penisola Salentina (*Sull'esistenza dell'Eocene nella Penisola Salentina.* Rendic. d. R. Acc. d. Lincei, s. 5ª, vol. XV, 1906). Ivi questa serie è infatti assai scarsamente rappresentata; ma mi pare che il Douvillè, pur confermando l'esistenza dell'Eocene, ne voglia troppo restringere la già molto limitata estensione. Nessuno può contestare che il Miocene c'è nella Terra d'Otranto e molto meno io, che lo conosco da tanti anni; nondimeno debbo ancora insistere su questi due fatti: 1° Le *Lepidocyclina* da me citate nell'Eocene non sono da confondere con quelle del Miocene; esse furono tratte dagli stessi campioni di calcare con nummuliti eoceniche. — 2° Nei pezzi di calcare raccolti in posto a S. SE. della stazione telegrafica di Gagliano ci sono *Nummulites curvispira* Mgh., *Assilina exponens* Sow. sp. e un'*Alveolina* in intima analogia con *A. oblonga* d'Orb. Essa è rappresentata da non pochi esemplari. Assai inesattamente il Douvillè riferisce questa specie all'*Alveolina melo* d'Orb. Anche qui noi rimaniamo dunque nell'Eocene.

La discussione iniziata sulla diffusione geologica delle *Lepidocyclina* è importante; ma debbo esprimere un voto che geologi italiani e stranieri prima di scrivere vedano bene e non affrettatamente o punto gli strati fossiliferi in posto e che ne riportino un materiale raccolto da loro stessi, abbondante e sufficiente a uno studio della controversia e che lo esaminino senza preconcetti.

vallone Pernice e incide nella dolomia triassica una gola profonda e selvaggia. Le escavazioni del vallone Tre Pietre-Pernice attaccano in corso continuo tutto l'Eocene e il Trias della base del monte, facendone osservare bene i rapporti, i quali sono specialmente chiari sugli scoscesi lati del M. Stingi e del Pizzo Voturo, immediate dipendenze del M. S. Calogero. Il gruppo montuoso non appartiene dunque a un grande lembo di ricoprimento.

Le argille scagliose con i calcari fossiliferi associati, le quali, come ora abbiamo detto, urtano alla base degli alti appicchi del M. S. Calogero, sono parte importante di quell'esteso *Flysch* eocenico che, secondo Lugeon e Argand, sostiene le grandi e piccole masse mesozoiche della Sicilia occidentale. Il Vallone Tre Pietre le ha così profondamente intaccate da metterne allo scoperto il substrato mesozoico autoctono, che, secondo gli autori dell'ipotesi del carreggiamento, non compare in nessun luogo. Sotto le argille scagliose con calcari si osservano, nell'alto vallone, in perfetta concordanza angolare e nel più stretto legame litologico, pochi strati di calcare fossilifero con marne rosse e scure, i quali per i caratteri litologici e per la fauna riproducono quelli del Luteziano medio di Bagheria, con grandi *Alveolina* (*A. gigantea* Checchia ect.), *Assilina*, *Nummulites* e *Orbitolites complanatus* Lmk. Al Luteziano seguono, pure in perfetta concordanza angolare e in intimo passaggio litologico, i calcari a rudiste del Cretaceo superiore, alternanti con marne rosse e scure. Si osservano poi, in ordine discendente, i calcari compatti azzurri del Titonico, che contengono Ellipsactinidi, il Lias superiore, rappresentato da scisti diasproidei e marne rosse, e il Lias medio, formato da calcari con crinoidi.

Questo affioramento secondario costituisce il Cozzo Balata e pende nel vallone Tre Pietre ad Est, come l'Eocene; via via che da questo vallone si passa sul lato opposto del Cozzo, cioè nelle regioni Balata e Gaddisi, la pendenza dall'Est passa al Nord. I terreni secondari, con l'Eocene che li ricopre, urtano alla base triassica delle diramazioni immediate del M. S. Calogero (senza penetrarvi sotto), per effetto di una frattura principale diretta da NE. a SO., già rilevata dal Baldacci. La piccola massa del Cozzo Balata non è una di quelle pretese lenti secondarie esotiche interamente penetrate nel *Flysch* eocenico, delle quali parlano Lugeon e Argand. Si pensi che l'Eocene non vi s'immerge mai sotto e che il Luteziano sta in concordanza e legame litologico sul Cretaceo superiore e che alla sua volta si trova nelle stesse condizioni rispetto alla formazione delle argille scagliose: questo significa che la serie eocenica si formò regolarmente e successivamente su quegli strati cretacei e che quindi il Cozzo Balata non è un grande blocco esotico annegato fra le argille scagliose per effetto della spinta venuta dal N., ma il diretto substrato di queste. Non vedo ragioni quindi perchè i sedimenti secondari di tale affioramento non debbano riguardarsi come autoctoni. È bene rilevare che essi sono litologicamente e paleontologicamente

identici a quelli di eguale età che stanno sul dorso del M. S. Calogero e di tutte le altre pretese masse di carreggiamento della Sicilia occidentale. Quello che ho detto pel lembo secondario di Cozzo Balata può osservarsi per gli altri gruppi di terreni mesozoici che compaiono sotto le argille ai piedi dei monti del Palermitano.

Prima di finire farò notare che se l'ipotesi dei signori Lugeon e Argand ha fondamento nella verità, noi dobbiamo trovare strette relazioni tettoniche e stratigrafiche con l'Algeria e la Tunisia, le quali sono resti di quella terra, da cui, secondo i due valenti geologi, partirono le masse mesozoiche e cristalline carreggiate in Sicilia. Essi scrivono che i Monti Peloritani, substrato della grande falda secondaria dell'isola, si prolungavano a Nord di questa e dovevano raggiungere le masse cristalline del Nord dell'Algeria. Non è facile di raccordare la direzione delle pieghe della Tunisia, le quali si svolgono da NE. a SE., con quelle della Sicilia, con cui verrebbero a tagliarsi nel Tirreno ad angolo acuto, aperto a S. Il prof. E. Haug (1), per potere ammettere questo raccordamento, ha dovuto supporre la possibilità di un brusco cambiamento di direzione delle pieghe tunisine, avvenuto là dove ora è il mar Tirreno, cioè ha dovuto elevare un'altra ipotesi; inoltre noi non troviamo tra la serie stratigrafica secondaria della Sicilia e quella della Tunisia la corrispondenza necessaria alle due parti di un tutto. All'occhio acuto del prof. Haug, che accetta nondimeno le idee di Lugeon e Argand, non sono sfuggite le notevoli differenze tra le due serie; così non esistono in Tunisia il Trias alpino, che invece forma in Sicilia il membro più caratteristico ed esteso delle pretese masse di carreggiamento; il Permiano a cefalopodi, l'Urgoniano, il Cenomaniano e il Turoniano a rudiste e gli Strati di Klaus. Per giustificare questo fatto il prof. Haug è costretto di ricorrere ancora ad una terza ipotesi, e crede che le falde secondarie carreggiate in Sicilia non abbiano lasciato alcun rappresentante in Tunisia. Il Termier (2), sostenendo che in questo paese esistono falde di ricoprimento e accettando l'ipotesi di Lugeon e Argand per quanto riguarda la Sicilia, è pure obbligato a dire, giacchè manca la necessaria corrispondenza tra i terreni delle due regioni, che la falda siciliana non appartiene a quelle che si osservano ora in Tunisia, ma che era ad esse superiore. Per sostenere quindi l'ipotesi dei carreggiamenti della nostra isola si è costretti a crearne delle altre: non è su questo terreno troppo incerto che potrà essere provato un fatto così importante.

La verità è che alla teoria di Lugeon e Argand manca il necessario fondamento, cioè la sovrapposizione dei massicci mesozoici alle argille sca-

(1) Haug E., *Sur les relations tectoniques et stratigraphiques de la Sicile et de la Tunisie.* C. R. d. l'Ac. d. Sc., 6, 142, 14 mai 1906.

(2) Termier P., *Sur les phénomènes de recouvrement du Djebel Ouenza (Costantine) et sur l'existence de nappes charriées en Tunisie.* C. R. d. l'Ac. d. Sc.; t. 142; 9 Juillet 1906.

gliose dell'Eocene medio e che tale ipotesi urta nei particolari a gravi difficoltà. Le fratture con rigetto, che spiegano il contatto brusco tra Eocene e terreni secondari, non sono nel nostro caso il discreditato, vecchio *Deus ex machina* che si vuol far credere, ma fatti realmente esistenti, rifiutando i quali si può andare incontro ad interpetrazioni tettoniche inesatte ed arbitrarie. Vedremo in una Nota successiva se l'ipotesi dei carreggiamenti sia meglio sostenibile nella sua applicazione alla Sicilia orientale.

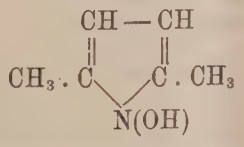
Geologia. — *La serie eocenica dell'isola di Arbe in Dalmazia.* Nota del Socio C. De Stefani e di A. Martelli.

Chimica. — *Il più urgente problema della chimica. A proposito di una pubblicazione di Franz Wald.* Nota del Socio R. Nasini.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Ricerche sopra gli ossipirroli* (1). Nota del Corrispondente A. Angeli e di G. Marchetti.

Dopo aver studiato il comportamento degli indoli e pirroli rispetto all'azione dell'acido nitroso, abbiamo giudicato opportuno, per dare maggiore generalità alla reazione da noi scoperta, di prendere in esame anche quei derivati nei quali l'idrogeno imminico è rimpiazzato dall'ossidrile. La ricerca sopra l'ossifenilindolo di Emilio Fischer (2) ha già fatto l'oggetto di due Comunicazioni presentate a questa Accademia (3); oggi descriveremo brevemente i risultati ottenuti dal dimetilossipirolo di Knorr (4):



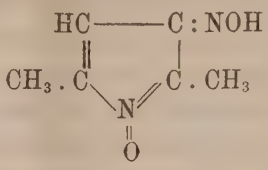
(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica farmaceutica nel R. Istituto di Studi Superiori in Firenze.

(2) Berliner Berichte, XXVIII, 586.

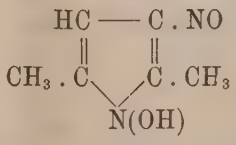
(3) Questi Rendiconti, vol. XIII, 1° Sem. (1904), 255; ibid. vol. XV, 2° Sem. (1906), 762.

(4) Liebig's Annalen, 236, 302.

Anche questa sostanza fornisce con tutta facilità il corrispondente nitroso-derivato al quale senza dubbio spetta la struttura:

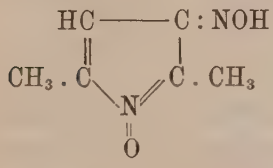


che ne spiega il comportamento meglio della tautomera (1):



Tale composto è caratteristico per la facilità con cui viene idrolizzato, con apertura dell'anello, ed a seconda dei reattivi che si impiegano si ottengono prodotti svariati, ma che stanno in rapporto molto semplice non la sostanza da cui si parte.

In ogni caso, come primo termine si forma senza dubbio la diossima di un chetone, che però non riuscimmo ad isolare e vedremo per quale ragione:



$$\longrightarrow \quad CH_3 . CO . CH_2 . C(NOH) . C(NOH) . CH_3 .$$

(1) Per lo più viene preferita l'una o l'altra forma dallo studio del comportamento delle sostanze, dei loro sali e dei derivati che questi possono fornire. Ad esempio, come tutti sanno, dal cianuro di potassio si ottengono i nitrili e da quello di argento gli isonitrili: il sale sodico della fenilnitrammina fornisce gli eteri:

$$C_6H_5 . N(R) . NO_2$$

mentre dal sale di argento si hanno gli isomeri

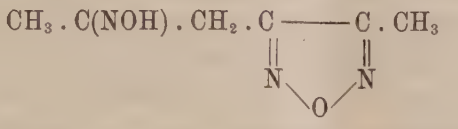
$$C_6H_5 . N : NOO(R)$$

che corrispondono al vero acido diazobenzolico. A mio modo di vedere, non è improbabile che questa proprietà che hanno i diversi metalli di portarsi in un determinato punto della molecola e di fissarsi, a seconda dei casi, ad un elemento piuttosto che ad un altro (C, N, O, S ecc.) *stia in rapporto col valore della loro tensione di soluzione elettrolitica.* Come è noto i metalli alcalini possiedono forte tensione di soluzione al contrario dell'argento e degli altri metalli nobili. Quella dell'idrogeno ha valore intermedio e ciò forse spiega perchè in alcuni casi sia stato anche possibile ottenere le due forme di un composto (p. es. nitroderivati ed acidi nitronici) sebbene a parità di condizioni, una sola sia la stabile. Così si potrebbero spiegare alcune di quelle differenze di comportamento che ordinariamente si attribuiscono a tautomeria, desmotropia ecc. A. Angeli.

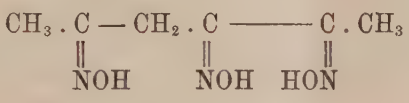
Se si opera in presenza di idrossilammina si ottiene la triossima corrispondente:

$$CH_3 . C(NOH) . CH_2 . C(NOH) . C(NOH) . CH_3$$

la quale è identica a quella che uno di noi ha preparata qualche anno addietro (1) per azione dell'idrossilammina sopra il nitrosodimetilpirrolo. Questa sostanza perde con grande facilità una molecola di acqua per dare l'anidride·



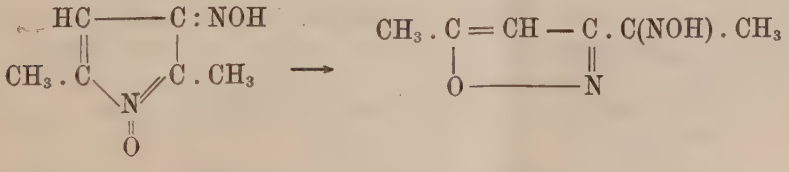
La triossina, non essendo simmetrica, si potrà presentare in otto forme stereoisomere; tenendo conto però dell'azione ripulsiva che esercita il metile sopra l'ossidrile, come risulta dalle estese ricerche di Hantzsch e della facilità con cui fornisce l'anidride, rimane senz'altro determinata anche la sua configurazione:



Trattando il sale sodico del nitrosopirrolo con cloruro di benzoile, si ottiene il derivato benzoilico della diossima cui prima si è accennato:

$$CH_3 . CO . CH_2 . C(NO . CO . C_6H_5) . C(NO . CO . C_6H_5) . CH_3 .$$

Se invece la soluzione acquosa del sale sodico, intensamente colorata in giallo aranciato si acidifica con poco acido solforico diluito, il chetone che dapprima si forma perde subito una molecola di acqua per dare origine ad un prodotto incoloro, isomero del nitroso derivato da cui si è partiti:



Parte sperimentale.

Ad una soluzione eterea di ossidimetilpirrolo (1 molecola) si aggiunge un atomo di sodio, sciolto in alcool assoluto e successivamente, raffreddando con

(1) Angeli, Angelico e Calvello, Gazz. chimica, XXXIII, 270.

ghiaccio, una molecola di nitrito di amile. Il liquido si colora in rosso e dopo breve tempo si separa il sale sodico sotto forma di polvere cristallina rosso aranciata. Si aggiunge etere anidro, si raccoglie su filtro alla pompa e si lava con etere fino a che questo passa quasi scolorato.

Nitrosoderivato. Siccome il nitrosoossidimetilpirrolo è un acido piuttosto forte, il suo sale sodico non viene decomposto dagli acidi molto deboli (acido acetico); gli acidi minerali lo decompongono, e perciò noi lo mettemmo in libertà con acido tartrico, quasi insolubile nell'etere. Bisogna operare in soluzione molto concentrata, impiegando la quantità calcolata di acido tartrico ad estrarre molte volte con etere che poi si lascia evaporare spontaneamente all'aria. Si ottiene così sotto forma di lunghi aghi colorati in aranciato; per riscaldamento incomincia a decomporsi verso 80°, senza però fondere; è solubilissimo nell'acqua e nell'alcool, poco solubile nel benzolo; però non si può purificare perchè si decompone con grande facilità.

I gr. 0,1907 diedero gr. 0,3569 di CO_2 e gr. 0,1040 di H_2O.
II » 0,1207 diedero c. c. 20 di azoto a 12° e 761 mm.
In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_6H_8N_2O_2$
	I	II	
C	51,03	—	51,42
H	6,05	—	5,71
N		19,87	20,00

Triossima. Si riscalda a bagno maria una soluzione acquosa del sale sodico, resa fortemente alcalina con potassa, con un eccesso di cloridrato d'idrossilammina. Quando il colore rosso del liquido è passato al bruno, si fa passare una corrente di anidride carbonica, si aggiunge carbonato potassico in eccesso e si estrae ripetutamente con etere. Il residuo dell'evaporazione di questo solvente si tratta con benzolo; la triossima rimane indietro purissima mentre invece l'anidride si scioglie. Possiede tutti i caratteri già descritti da Angelico (1).

Gr. 0,0720 svolsero c. c. 14,6 di azoto a 12° e 764 mm.
In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_{11}N_3O_3$
N	24,42	24,27

Anidride della triossima. Per purificare l'anidride si distilla il benzolo ed il residuo viene ricristallizzato da poca acqua bollente; si ottiene in tal modo sotto forma di aghi incolori che fondono a 83°.

(1) Gazzetta chimica, XXXIV, 38.

I gr. 0,1869 diedero gr. 0,3190 di CO_2 e gr. 0,1008 di acqua.
II » 0,1375 diedero c. c. 31,3 d'azoto e 11° a 756 mm.
In 100 parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_6H_9N_3O_2$
C	46,54	—	46,45
H	5,98	—	5,74
N	—	27,14	27,10

Questa anidride fornisce con tutta facilità un *derivato monobenzoilico*, che si prepara col metodo di Schotten e Baumann. Purificato da un miscuglio di benzolo ed etere petrolico, si presenta in aghi che fondono a 106°.

Gr. 0,1215 diedero c. c. 16,4 d'azoto a 7° e 764 mm.
In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_8N_3O_2(CO.C_6H_5)$
N	16,54	16,22

Azione del cloruro di benzoile. Il sale sodico del nitrosoderivato primitivo viene sciolto in soda caustica al 10 % e si tratta nel solito modo con cloruro di benzoile. Per ogni grammo di sale vanno impiegati circa 2 c. cub. di cloruro di benzoile. Il prodotto ottenuto viene lavato con molta acqua, lasciato in contatto per qualche ora con alcool, a freddo, e poi ricristallizzato un paio di volte dallo stesso solvente. Si ha così sotto forma di laminette splendenti, perfettamente incolore. Fonde a 169°.

I gr. 0,1938 diedero gr. 0,4663 di CO_2 e gr. 0,0900 d'acqua.
II » 0,1222 diedero c. c. 8,1 di azoto a 7° e 750 mm.
In 100 parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{20}H_{18}N_2O_5$
C	65,61	—	65,58
H	5,15	—	4,92
N	—	7,97	7,65

Azione degli acidi. La soluzione acquosa del sale sodico primitivo trattata con acido solforico al 25 % si scolora rapidamente e lascia separare l'isossazolo, che purificato dall'etere di petrolio fonde a 117°.

Gr. 0,1372 diedero c. c. 23,3 di azoto a 13° e 763 mm.
In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_8N_2O_2$
N	20,33	20,00

Il prodotto è identico a quello che anni addietro Angelico ottenne in altro modo (1); la nuova sintesi ne determina completamente la struttura.

(1) Gazzetta chimica, loco citato.

Matematica. — *Sopra una questione di minimo, che si riconnette col problema di Dirichlet.* Nota del dott. S. Medici, presentata dal Socio L. Bianchi.

In una Nota recente (1) il prof. Fubini ha dimostrato, che il problema di Dirichlet, sotto certe ipotesi, si può considerare come limite di un ordinario problema di minimo.

La ricerca del prof. Fubini si basa su un teorema la cui dimostrazione è oggetto della presente Nota: a prima vista sembrerebbe, che tale dimostrazione richiedesse un lungo calcolo, ma questo si può evitare con un semplice artificio.

Premettiamo una definizione (cfr. Fubini, loc. cit.). Siano x, y, z coordinate cartesiane ortogonali: diremo *pseudoarea* di un triangolo il valore assoluto dell'area della proiezione ortogonale del triangolo sul piano xy, moltiplicato per il quadrato della tangente dell'angolo che il piano del triangolo fa col piano xy. Da semplici formule di geom. analitica si ha allora, che se indichiamo con $x_1\,y_1\,z_1$, $x_2\,y_2\,z_2$, $x_3\,y_3\,z_3$ le coordinate dei vertici, tale *pseudoarea* Δ è data da

$$(1) \qquad \Delta = \frac{\begin{vmatrix} 1 & x_1 & z_1 \\ 1 & x_2 & z_2 \\ 1 & x_3 & z_3 \end{vmatrix}^2 + \begin{vmatrix} 1 & y_1 & z_1 \\ 1 & y_2 & z_2 \\ 1 & y_3 & z_3 \end{vmatrix}^2}{\left\| \begin{matrix} 1 & x_1 & y_1 \\ 1 & x_2 & y_2 \\ 1 & x_3 & y_3 \end{matrix} \right\|},$$

Diremo poi pseudoarea dell'angoloide, che si ottiene proiettando da un punto (X, Y, Z) una spezzata chiusa, e le cui faccie si suppongono terminate a questa spezzata, la somma delle pseudoaree dei vari triangoli, che ne formano le faccie. Sicchè, se indichiamo con $x_1\,y_1\,z_1$, $x_2\,y_2\,z_2$, $\ldots$, $x_n\,y_n\,z_n$ le coordinate dei vertici della spezzata, con X Y Z quelle del centro da cui si proietta, si ha che la pseudoarea D è data da

$$(2) \qquad \mathrm{D} = \sum_{i}^{1\ldots n} \frac{\begin{vmatrix} 1 & x_i & z_i \\ 1 & x_{i+1} & z_{i+1} \\ 1 & \mathrm{X} & \mathrm{Z} \end{vmatrix}^2 + \begin{vmatrix} 1 & y_i & z_i \\ 1 & y_{i+1} & z_{i+1} \\ 1 & \mathrm{Y} & \mathrm{Z} \end{vmatrix}^2}{\left\| \begin{matrix} 1 & x_i & y_i \\ 1 & x_{i+1} & y_{i+1} \\ 1 & \mathrm{X} & \mathrm{Y} \end{matrix} \right\|},$$

dove però all'indice $n+1$ si sostituisca l'indice 1.

(1) Fubini, *Il problema di Dirichlet*, ecc. (Questi Rendic., questo tomo).

Il teorema, che ora vogliamo dimostrare è il seguente:

Se $A_1 A_2 \dots A_n$ *è una spezzata chiusa data nello spazio, e se* A_0 *è un punto tale che l'angoloide* $A_0 (A_1 A_2 \dots A_n)$ *si proietti ortogonalmente in un modo biunivoco sul piano* xy *ed abbia pseudoarea non maggiore di ogni altro angoloide* $A'_0 (A_1 A_2 \dots A_n)$, *il cui vertice* A'_0 *giace sulla retta che proietta* A_0, *nessun piano può tagliare l'angoloide* $A_0 (A_1 A_2 \dots A_n)$ *in una linea chiusa.*

Indichiamo con $B_0, B_1, \dots, B_n$ le proiezioni ortogonali di $A_0, A_1, \dots, A_n$ sul piano xy; perchè la proiezione dell'angoloide $A_0 (A_1 A_2 \dots A_n)$ sul piano xy sia biunivoca occorre, che le proiezioni delle varie faccie non abbiano parti comuni, cioè che le rette $B_0 B_1, B_0 B_2, \dots, B_0 B_n, B_0 B_1$ si susseguano tutte nello stesso senso per cui B_0 dovrà essere intanto interno al poligono $B_1 B_2 \dots B_n$. Ciò porta di più che i triangoli $B_0 B_1 B_2, B_0 B_2 B_3, \dots, B_0 B_n B_1$ hanno tutti aree dello stesso segno, e che perciò nella (2) invece di mettere il segno di valore assoluto ai soli denominatori si può includere nel segno stesso tutto il secondo membro.

Perchè poi sia verificata l'altra condizione sulle pseudoaree degli angoloidi che proiettano la spezzata dai varii punti della retta $A_0 B_0$, occorre che nel punto A_0 si annulli la derivata di D rapporto a Z: cioè che sia

$$(3) \qquad \sum_{i}^{1 \dots n} \frac{\begin{vmatrix} x_i - X & z_i - Z \\ x_{i+1} - X & z_{i+1} - Z \end{vmatrix} (x_{i+1} - x_i) + \begin{vmatrix} y_i - Y & z_i - Z \\ y_{i+1} - Y & z_{i+1} - Z \end{vmatrix} (y_{i+1} - y_i)}{\begin{vmatrix} x_i - X & y_i - Y \\ x_{i+1} - X & y_{i+1} - Y \end{vmatrix}} = 0,$$

colla solita avvertenza riguardo all'indice $n+1$; e questa condizione basta, poichè è sempre $\frac{\partial^2 D}{\partial^2 Z} > 0$.

Osserviamo ora, che se c'è un piano π, che taglia l'angoloide $A_0 (A_1 A_2 \dots A_n)$ in una linea chiusa, esso, incontrando tutti i segmenti $A_0 A_1, A_0 A_2, \dots, A_0 A_n$, lascia da una stessa parte tutti i vertici della spezzata, e dalla parte opposta A_0; perciò il piano π' parallelo a π per A_0 lascia da una stessa parte tutti i vertici della spezzata. Viceversa, se c'è un piano π' per A_0, che soddisfa a tale condizione, ogni piano π parallelo a π', che disti da π meno di ogni vertice della spezzata, e che giaccia rispetto a π' dalla stessa parte della spezzata stessa, sega l'angoloide in una linea chiusa. Dovremo dunque dimostrare, che nessun piano per A_0 può lasciare i vertici $A_1, A_2, \dots, A_n$ tutti da una stessa parte.

Supponiamo dapprima, che il piano non sia parallelo all'asse delle z, ed abbia per equazione

$$(4) \qquad z - Z = \alpha(x - X) + \beta(y - Y).$$

Se poniamo

$$z_i - Z = \alpha(x_i - X) + \beta(y_i - Y) + a_i, \tag{5}$$

la (3) diviene [1]

$$\sum_{i}^{1\ldots n} \frac{\begin{vmatrix} x_i & -X & a_i \\ x_{i+1} & -X & a_{i+1} \end{vmatrix} (x_{i+1} - x_i) + \begin{vmatrix} y_i & -Y & a_i \\ y_{i+1} & -Y & a_{i+1} \end{vmatrix} (y_{i+1} - y_i)}{\begin{vmatrix} x_i & -X & y_i & -Y \\ x_{i+1} & -X & y_{i+1} & -Y \end{vmatrix}} = 0. \tag{6}$$

Questa ci dice, che se consideriamo la spezzata $C_1 C_2 \ldots C_n$, il cui i^{mo} vertice ha per coordinate

$$x_i, y_i, z'_i = z_i - \alpha(x_i - X) - \beta(y_i - Y) \qquad (i = 1, \ldots, n),$$

l'angoloide $A_0(C_1 C_2 \ldots C_n)$ soddisfa ancora a tutte le condizioni del teorema enunciato, poichè le due spezzate $A_1 A_2 \ldots A_n$ e $C_1 C_2 \ldots C_n$ hanno la stessa proiezione sul piano xy, e la equazione analoga alla (3), per le (5), si riduce alla (6).

Ora se il piano (4) lasciasse da una stessa parte tutti i punti $A_1, A_2, \ldots, A_n$, se cioè le a_i avessero tutte lo stesso segno il piano $z - Z = 0$ lascierebbe da una stessa parte tutti i vertici $C_1 C_2 \ldots C_n$. Ci sarebbe dunque, se potesse darsi quel caso un piano π parallelo al piano xy, che segherebbe l'angoloide $A_0(C_1 C_2 \ldots C_n)$ in una linea chiusa. Ma questo caso, come ha già osservato il prof. Fubini, non si può dare, perchè indicando con A'_0 la proiezione di A_0 su π, l'angoloide $A'_0(C_1 C_2 \ldots C_n)$ avrebbe pseudoarea minore di quella dell'angoloide $A_0(C_1 C_2 \ldots C_n)$, contro quanto abbiamo visto. Il teorema è così dimostrato per tutti i piani non paralleli all'asse delle z: per quelli paralleli all'asse delle z la cosa è quasi evidente. Infatti se un piano π per A_0 e parallelo all'asse delle z lasciasse da una stessa parte tutti i punti $A_1, A_2, \ldots, A_n$, la retta r d'intersezione di π col piano xy, dovrebbe lasciare da una stessa parte $B_1, B_2, \ldots, B_n$, ciò che è assurdo, r passando per il punto B_0 interno al poligono $B_1 B_2 \ldots B_n$. Il teorema è così completamente dimostrato.

[1] Basta ricordare, che $\sum_i (x_{i+1} - x_i) = \sum_i (y_{i+1} - y_i) = 0$.

Matematica. — *Sur les formes différentielles n-linéaires.* Nota di Th. De Donder (a Bruxelles), presentata dal Corrispondente E. Pascal.

M. le Professeur E. Pascal a approfondi récemment ses belles recherches sur la propriété que présentent certaines *matrices* (1) d'avoir une *caractéristique* invariante pour toutes les transformations ponctuelles. Ces recherches m'ont beaucoup intéressé.

Pour établir cette propriété par la transformation infinitésimale

$$\frac{\delta x_i}{X_i} = \delta t \qquad (i = 1 \ldots n)$$

il suffit de montrer que la variation $\frac{\delta}{\delta t}$ d'un déterminant quelconque pris dans cette matrice est égale à un polynome lineáire et homogène de déterminants du même ordre, ceux-ci étant *tous* pris dans cette même matrice.

Considérons, par exemple, la forme différentielle

$$\sum_i \sum_j \sum_k a_{ijk}\, d_1 x_i\, d_2 x_j\, d_3 x_k$$

et séparons, d'après M. Pascal, les indices en *2 séries distinctes*: les i, j et les k; disposons les éléments a_{ijk} dans la matrice:

$$\left\| \begin{array}{cccc} a_{11\,1} & a_{11\,2} & \ldots & a_{11\,n} \\ a_{21\,1} & a_{21\,2} & \ldots & a_{21\,n} \\ a_{12\,1} & a_{12\,2} & \ldots & a_{12\,n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{nn\,1} & a_{nn\,2} & \ldots & a_{nn\,n} \end{array} \right\|$$

En se rappelant que

$$\frac{\delta}{\delta t} a_{ijk} = -\sum_{\rho=1}^{n} \left(\frac{\partial X_\rho}{\partial x_i} a_{\rho jk} + \frac{\partial X_\rho}{\partial x_j} a_{i\rho k} + \frac{\partial X_\rho}{\partial x_k} a_{ij\rho} \right)$$

(1) Pascal, *Sulle matrici formate cogli elementi di un sistema covariante* (Atti R. Istituto Veneto, 1905-1906, t. LXV. Parte seconda); *Su di una generalizzazione delle forme differenziali e dei sistemi covarianti del calcolo differenziale assoluto* (Rend. Cir. Mat., di Palermo, t. XXIII, 1907).

on calculera aisément

$$\frac{\delta}{\delta t}\begin{vmatrix} a_{ijk} & a_{ijk'} \\ a_{i'j'k} & a_{i'j'k'} \end{vmatrix};$$

on trouvera ainsi une expression linéaire et homogène en ces déterminants; donc si ceux-ci sont tous nuls, les déterminants analogues formés avec les coefficients a'_{ijk} de la forme différentielle ayant subi la transformation ponctuelle seront aussi tous nuls; si, au contraire, les déterminants considérés ne sont pas tous nuls, on pourra en conclure, grâce à la transformation ponctuelle *inverse*, que tous les déterminants formés avec les a'_{ijk} ne seront pas tous nuls.

Ce qui précède s'étend immédiatement des déterminants d'ordre p aux déterminants d'ordre $p+1$.

Le mode de démonstration que je viens d'indiquer me semble surtout avantageux, quand, au lieu de considérer 2 séries distinctes d'indices, on en considère un plus grand nombre; dans cette hypothèse la matrice et les déterminants qu'elle renferme auront *plus de deux dimensions. Le théorème de M. Pascal s'étend à ce cas général.*

En effet, supposons, par exemple, qu'il y ait 3 séries d'indices dans les coefficients, a_{ijk}; écrivons d'abord le déterminant cubique dn 2[d] ordre:

$$(i\,i',\,j\,j',\,k\,k') \equiv \begin{vmatrix} a_{ijk} & a_{ij'k} \\ a_{i'jk} & a_{i'j'k} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{ijk'} & a_{ij'k'} \\ a_{i'jk'} & a_{i'j'k'} \end{vmatrix}$$

D'où

$$\frac{\delta}{\delta t}(i\,i',\,j\,j',\,k\,k') =$$

$$= -\sum_{\rho}\left[\frac{\partial X_\rho}{\partial x_i}(\rho\,i',\,j\,j',\,k\,k') + \cdots + \frac{\partial X_\rho}{\partial x_{k'}}(i\,i',\,j\,j',\,k\,\rho)\right].$$

Entre les crochets [ ] il y a 6 termes, dont 2 seulement ont été transcrits ici.

La variation de $(i_1 \ldots i_p, j_1 \ldots j_p, k_1 \ldots k_p)$ s'exprime de même au moyen d'un polynome linéaire et homogène de ces déterminants. Donc on pourra conclure, comme précédemment, que la matrice (à 3 dimensions) formée avec les a_{ijk} et renfermant *tous* les déterminants (à 3 dimensions) considérés et *ceux-ci seulement* aura une caractéristique invariante.

On démontrerait de la même manière qu'on peut écrire une matrice (à 3 dimensions) formée avec les $a_{ij,k,l}$ et ayant une caractéristique invariante.

On peut aussi trouver des matrices à caractéristique invariante renfermant d'autres quantités que les coefficients d'une forme différentielle m-linéaire. Pour le prouver il suffit de remarquer qu'il est permis de remplacer les éléments $a_{ij\ldots k,l}$ par des expressions cogrédientes à ces coefficients, telles que, par exemple,

$$\left[\begin{matrix} ijk \\ l \end{matrix}\right] - \left[\begin{matrix} ikj \\ l \end{matrix}\right] + \left[\begin{matrix} kij \\ l \end{matrix}\right] - \left[\begin{matrix} jik \\ l \end{matrix}\right] + \left[\begin{matrix} jki \\ l \end{matrix}\right] - \left[\begin{matrix} kji \\ l \end{matrix}\right]$$

où $\left[\begin{matrix} ijk \\ l \end{matrix}\right]$ est le premier symbole de Christoffel appliqué à une forme 3-linéaire asymétrique.

L'étude du Mémoire de M. Pascal: « *Sui determinanti composti e su di un covariante estensione dell'Hessiano di una forma algebrica* » (1) m'a amené à considérer les n^m formes différentielles à n variables, m-linéaires et asymétriques:

$$(1) \qquad \left\{ \begin{array}{l} \sum_{i_1} \cdots \sum_{i_m} a^{(1)}_{i_1 \cdots i_m}\, d_1 x_{i_1} \ldots d_m x_{i_m} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \sum_{i_1} \cdots \sum_{i_m} a^{(n^m)}_{i_1 \cdots i_m}\, d_1 x_{i_1} \ldots d_m x_{i_m} \\ i_1, \ldots i_m = 1, \ldots n\,. \end{array} \right.$$

On aura la cogrédience:

$$(2) \qquad \mathrm{K} \equiv |\, a^{l}_{i_1 \cdots i_m} | \;<>\; \mathrm{M}^{m \cdot n^{m-1}}$$

$$l = 1, \ldots n^m\,.$$

K est le déterminant d'ordre n^m formé avec les coefficients des n^m formes considérées.

Le signe $<>$ se lit « *cogrédient à* » et signifie que les quantités qu'il sépare subissent les *mêmes* transformations par suite du changement des variables $x_1, \ldots x_n$.

M est un dernier-multiplicateur; autrement dit: on a l'invariant intégral

$$\int^n \mathrm{M}\, dx_1 \ldots dx_n = \int^n \mathrm{M}'\, dx'_1 \ldots dx'_n$$

d'où

$$\mathrm{M}' = \mathrm{M}\, \frac{\partial(x_1 \ldots x_n)}{\partial(x'_1 \ldots x'_n)}\,.$$

(1) Rendiconti Circ. Matem. di Palermo, t. XXII, 1906.

Pour trouver la cogrédience (2), on calcule la variation $\frac{\delta}{\delta t}$ de K ; après avoir remarqué que chacun des $\frac{\partial X_1}{\partial x_1}, \ldots \frac{\partial X_n}{\partial x_n}$ doit y figurer un *même* nombre de fois, on trouve immédiatement :

$$\frac{\delta K}{\delta t} = - m \cdot n^{m-1} K \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1} + \ldots + \frac{\partial X_n}{\partial x_n} \right)$$

ce qui fournit la cogrédience (2), puisqu'on a :

$$\frac{\delta M^p}{\delta t} = - p \, M^p \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1} + \ldots + \frac{\partial X_n}{\partial x_n} \right).$$

Ce déterminant K est intimement lié au déterminant de Kronecker, que M. Pascal a étudié dans le Mémoire en question.

Il existe d'autres cogrédiences intéressantes relatives au système (1) ; ces cogrédiences présentent une grande analogie avec celles que j'ai données à la fin de mon travail « *Sur les fonctions de Volterra et les invariants intégraux* » (1) ; elles pourraient être utilisées de la même manière ; pour plus de simplicité je supposerai $m = 2$; dans ce cas, on a :

$$K \equiv | a^{l}_{ik} | <> M^{2n}$$

$$\frac{\text{mineur } a^{l}_{ik}}{K} <> (-1)^{i+k} \, d_1 x_i \, d_2 x_k \equiv X^1_{ik}$$

$$\frac{\text{mineur} \begin{vmatrix} a^{l}_{ik} & a^{l}_{i'k'} \\ a^{l'}_{ik} & a^{l'}_{i'k'} \end{vmatrix}}{K} <> X^1_{ik} \, X^2_{i'k'}$$

$$\vdots$$

$$\frac{a^{l}_{ik}}{K} <> X_1^{ik} \, .$$

Dans cette dernière cogrédience, on calculera directement la variation de $\frac{a^{l}_{ik}}{K}$; l'on aura ainsi celle de X_1^{ik}. On pourrait aussi rapprocher cette cogrédience de la suivante (2) :

$$\frac{a_{ik}}{M^2} <> (-1)^{i+k} \, \xi_1^i \, \xi_2^k$$

(1) Bull. de l'Ac. R. de Belgique. Cl. des Sc. n. 6 (1906).

(2) Voir page 13 de mon article « *Sur les fonctions de Volterra* ... ».

d'où:

$$X_1^{ik} <> (-1)^{i+k}\, \xi_1^i\, \xi_2^k\, M^{2(n-1)} .$$

Considérons enfin les $\binom{n+m-1}{m}$ formes différentielles à n variables, m-linéaires et symétriques:

$$\begin{cases} \sum_{i_1} \cdots \sum_{i_m} a^1_{i_1 \cdots i_m}\, d_1 x_{i_1} \ldots d_m x_{i_m} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \sum_{i_1} \cdots \sum_{i_m} a^{\binom{n+m-1}{m}}_{i_1 \cdots i_m}\, d_1 x_{i_1} \ldots d_m x_{i_m} \end{cases}$$

Nous obtenons:

$$S \equiv | a^l_{i_1 \cdots i_m} | <> M^{\binom{n+m-1}{n}}$$

$$\left(\begin{matrix} i_1, \ldots i_m = 1, \ldots n \\ l = 1, \ldots \binom{n+m-1}{m} \end{matrix} \right) .$$

La démonstration se fait comme pour le déterminant K.

Cette cogrédience est ici l'analogue de l'égalité que M. Pascal a démontrée concernant le déterminant de Scholtz-Hunyady.

Matematica. — *Sur la recherche des fonctions primitives par l'intégration.* Nota di Henri Lebesgue, presentata dal Socio C. Segre.

Mr. Volterra (1) a montré que l'intégration au sens de Riemann ne permettait pas toujours la recherche des fonctions primitives pour les fonctions dérivées bornées; au contraire, si l'on adopte les définitions que j'ai données, *l'intégrale indéfinie d'une fonction dérivée bornée existe toujours et est toujours une de ses fonctions primitives.* Cet énoncé, qui reste exact quand aux mots « une fonction dérivée bornée » on substitue les mots « un nombre dérivé borné », ne s'applique plus aux nombres dérivés qui, tout en étant partout finis, ne sont pas bornés. J'ai donné pour ce cas les deux énoncés équivalents suivants:

I. *La condition nécessaire et suffisante, pour que l'intégrale indéfinie*

(1) *Sui Principii del Calcolo Integrale* (Giornale de Battaglini, t. XIX).

d'un nombre dérivé partout fini soit une de ses fonctions primitives, est que ce nombre dérivé soit sommable, c'est-à-dire ait une intégrale à mon sens.

II. *La condition nécessaire et suffisante, pour que l'intégrale indéfinie d'un nombre dérivé partout fini soit une de ses fonctions primitives, est que ses fonctions primitives soient à variation bornée* (1).

On peut se demander ensuite dans quel cas l'intégration indéfinie permet de remonter d'un nombre dérivé, fini ou infini, à sa fonction primitive, mais il faut tout d'abord remarquer que la question n'a pas toujours de sens. Mr. Hans Hahn (2) a en effet construit deux fonctions f_1 et f_2 ayant partout la même dérivée déterminée sans que $f_1 - f_2$ soit constante; de sorte que, lorsqu'il ne s'agit plus de quantités finies, la connaissance de la derivée, ou d'un nombre dérivé (3), ne suffit pas toujours à déterminer la fonction à une constante additive près.

On peut cependant se demander dans quels cas une fonction est l'intégrale indéfinie d'un de ses nombres dérivés, fini ou non; en entendant par là que, pour le calcul de l'intégrale du nombre dérivé A, on ne tiendra compte que des points où A est fini. De sorte que cette intégrale est celle de la fonction φ égale à A quand il est fini et à zéro partout ailleurs. Seulement, dans l'énoncé de la condition nécessaire et suffisante, devront intervenir des conditions relatives à la fonction primitive, car des deux fonctions f_1, f_2 de Mr. Hahn, une et une seule est l'intégrale indéfinie de leur commune dérivée.

On ne pourra donc pas avoir d'énoncé analogue au théorème I rappelé plus haut, c'est-à-dire ne faisant intervenir que des propriétés du nombre dérivé; mais on va voir que d'une propriété que j'ai indiquée autrefois résulte de suite un énoncé analogue à II, c'est-à-dire ne faisant intervenir que des propriétés de la fonction primitive (4).

(1) J'ai donné ces théorèmes dans mes *Leçons sur l'Intégration, etc.* A leur sujet différentes observations ont été présentées en 1906 et 1907 dans ces Rendiconti par M. B. Levi et par moi même. Ces théorèmes ne sont pas mis en question; il est vrai que, dans son premier travail composé de 3 notes, M. Levi avait substitué à mes énoncés celui qu'on lira plus loin mais mes énoncés furent, par la suite, justifiés par M. Levi lui-même.

(2) Ueber den Fondamentalsatz der Integralrechnung (Monatshefte für Math. und Phys., XVI Jahrg., pages 161-166); voir aussi les Notes de M. Levi (Rendiconti 1906).

(3) Ou encore si l'on veut de ses quatre nombres dérivés. Car il suffit évidemment d'ajouter aux deux fonctions f_1 et f_2 de M. H. Hahn une même fonction φ à nombres dérivés bornés, qui ne soit pas dérivable en tous les points où la dérivée de f_1 est finie pour obtenir deux fonctions non dérivables $f_1 + \varphi$, $f_2 + \varphi$, ayant partout les quatre mêmes nombres dérivés, et dont la différence n'est pas constante.

(4) Dans ces Rendiconti (vol. XV, 1° sem., page 679 et 2° sem., page 358) M. Beppo Levi a énoncé, comme constituant la condition nécessaire et suffisante cherchée, les 3 conditions qui suivent:

qu'à tout ensemble de valeurs de la variable, qui est de mesure nulle, corresponde un ensemble de valeurs de la fonction primitive $f(x)$ qui soit aussi de mesure nulle;

Cette condition nécessaire et suffisante peut s'exprimer ainsi : *pour qu'une fonction continue $f(x)$ soit l'intégrale indéfinie d'un de ses nombres dé-*

---

que le nombre dérivé considéré Δ ne soit infini que pour un ensemble de valeurs de x de mesure nulle ;

et que, cet ensemble de valeurs de x excepté, Δ ait une intégrale..

Tout énoncé de cette nature, c'est-à-dire faisant intervenir des propriétés de f et de Δ, a le gros inconvénient de nécessiter l'étude de f et Δ avant de permettre d'écrire entre ces fonctions l'égalité $f = \int \Delta\, dx$.

Je dois ajouter que la démonstration de M. Levi ne m'a pas paru suffisante. M. Levi utilise en effet (page 680) cette propriété : Si pour un certain ensemble de valeurs de x de mesure nulle, les fonctions continues f et φ prennent des valeurs formant des ensembles de mesures nulles il en est de même de $f+\varphi$. Cette propriété est peut être exacte pour les fonctions que M. Levi considère, elle n'est pas vraie dans toute sa généralité. Soient en effet E_1 et E_2 deux ensembles bornés quelconques, je prend l'ensemble E des points du plan dont les abscisses appartiennent à E_1 et les ordonnées à E_2. Et je couvre un carré contenant E à l'aide de la courbe de M. Peano définie à l'aide d'un paramètre t variant de 0 à 1. J'écris une valeur de t, dans le système de numération à base 2, sous la forme

$$t = \frac{a_1}{2} + \frac{a_2}{2^2} + \frac{a_3}{2^3} + \dots, \tag{1}$$

et je pose

$$\theta = 2\left(\frac{a_1}{3} + \frac{a_2}{3^2} + \frac{a_3}{3^3} + \dots\right). \tag{2}$$

Cela définit t en fonction de θ, quand θ appartient à un certain ensemble fermé Z, bien connu ; j'achève la détermination en convenant que, dans un intervalle où il n'y a pas de points de Z, t reste constant. La fonction continue $t(\theta)$ permet de représenter les coordonnées des points de la courbe de M. Peano à l'aide de deux fonctions continues $x(\theta), y(\theta)$ et à un ensemble de valeurs de θ de mesure nulle, convenablement choisi, correspondent les points de E. La proposition en litige est donc équivalente à la suivante : x étant une valeur quelconque de E_1, y une valeur quelconque de E_2, l'ensemble de toutes les valeurs de $x+y$ est de mesure nulle si E_1 et E_2 sont de mesures nulles.

Mais cette propriété, qui est bien celle que semble vouloir démontrer M. Levi (note 2 page 680), est inexacte. Prenons en effet E_1 et E_2 identiques à l'ensemble Z précédemment cité ; je dis que l'ensemble des valeurs de $x+y$ est l'intervalle (0, 1).

Soit z une valeur de (0, 1), je l'écris dans le système de numération à base 3. J'obtiens x en changeant les chiffres 1 de rang impair, à partir de la virgule, en chiffres 0, les chiffres 1 de rang pair en chiffres 2 et en ne modifiant pas les autres chiffres. J'obtiens y en faisant les mêmes changements pour les chiffres 1 de z, en changeant les chiffres qui se trouvent entre un 1 de rang impair et le chiffre 1 immédiatement suivant en 2 et en remplaçant par des zéros les autres chiffres.

Il n'est peut être pas sans intérêt de remarquer, à l'occasion de l'énoncé de M. Levi, que lorsque, pour *tout* ensemble de mesure nulle, les valeurs correspondantes de deux fonctions f et φ forment des ensembles de mesures nulles $f+\varphi$ ne jouit pas nécessairement de la même propriété. Reprenons en effet l'ensemble E ; supposons E_1 et E_2 identiques à Z, E est parfait. Les valeurs correspondantes de t forment un ensemble fermé. Les formules (1) et (2) font correspondre à cet ensemble e un ensemble fermé de

rivés, considéré là où il est fini, il faut et il suffit que $f(x)$ soit une intégrale indéfinie.

La condition est nécessaire, c'est une tautologie; elle est suffisante, car j'ai montré qu'une intégrale indéfinie admettait pour dérivée la fonction intégrée partout, sauf aux points d'un ensemble de mesure nulle, et de là résulte évidemment qu'une fonction intégrale indéfinie est l'intégrale indéfinie de sa dérivée, considérée là où elle existe et est finie, qu'elle est l'intégrale indéfinie de l'un quelconque de ses nombres dérivés considéré là où il est fini.

Or on peut reconnaître à un caractère très simple, que j'ai déjà indiqué (1), si une fonction est ou non une intégrale indéfinie.

Pour qu'une fonction f soit une intégrale indéfinie il faut et il suffit

---

valeurs de θ. Prenons pour $f(\theta)$ et $\varphi(\theta)$ des fonctions continues égales à $x(\theta)$ et $y(\theta)$ aux points de e et variant linéairement dans tout intervalle ne contenant pas de points de E. Les deux fonctions $f(\theta), \varphi(\theta)$ satisfont à la condition indiquée, leur somme n'y satisfait pas

M. Levi m'annonce qu'en tenant compte des propriétés particulières aux fonctions qu'il considère on peut compléter son raisonnement primitif; j'espère que sa démonstration sera publiée prochainement.

(1) A la page 129 de mes Leçons sur l'Intégration, je disais: « il existe des fonctions continues à variation bornée qui ne sont pas des intégrales indéfinies ». Et j'ajoutais en note: « Pour qu'une fonction soit intégrale indéfinie, il faut de plus que sa variation totale dans une infinité dénombrable d'intervalles de longueur totale l, tende vers zéro avec l

Si, dans l'énoncé de la page 94, on n'assujettit pas $f(x)$ à être bornée, ni $F(x)$ à être à nombres dérivés bornés, mais seulement à la condition précédente, on a une définition de l'intégrale équivalente à celle développée dans ce Chapître et applicable à toutes les fonctions sommables, bornées ou non ».

Voici l'énoncé de la page 94: « Une fonction bornée $f(x)$ est dite sommable, s'il existe une fonction à nombres dérivés bornés $F(x)$ telle que $F(x)$ admette $f(x)$ pour dérivée, sauf pour un ensemble de valeurs de x de mesure nulle. L'integrale dans (a, b) est alors, par définition, $F(b) - F(a)$ ».

Ces citations montrent que j'avais indiqué en 1904 le théorème avec tout la précision désirable mais d'ailleurs d'une façon assez incidente pour qu'il ait du échapper à la plupart de mes Lecteurs. Et en effet, M. Vitali a énoncé à nouveau et démontré cette propriété dans une note dont M. B. Levi a bien voulu me signaler l'existence (*Sulle funzioni integrali*, Atti della R. Accad. delle sc. di Torino, vol. 40, 1905). Une telle rencontre n'est pas étonnante; je me suis rencontré déjà avec M. Vitali à l'occasion de la mesure des ensembles (Lebesgue, Ann. di Mat., 1902; Vitali, Rend. del Circ. di Palermo, 1903); à l'occasion d'une condition d'integrabilité (Vit., Rend. Ist. Lomb., 1904; Leb., Leçon sur l'Int., 1904); à l'occasion d'un théorème sur les fonctions d'intégrale nulle cas particulier d'un de mes théorèmes sur la dérivation des intégrales indéfinies (Leb., Leçons sur l'Int. 1904; Vit., Rend. Palermo, 1905); à l'occasion d'un théorème sur les fonctions mesurables (Borel et Leb., C. R. 1903; Vit., Rend. Ist. di Lomb. 1905); à l'occasion d'un théorème sur les fonctions représentables analytiquement (Leb., C. R., 1904; Vit., Ces Rend., 1905). Ces rencontres montrent que les théorèmes en question sont assez naturels pour se présenter à l'esprit de tous ceux qui s'occupent de ces questions.

que, si l'on prend un ensemble d'intervalles non empiétant les uns sur les autres, situés dans l'intervalles fini (a, b) *que l'on considère, et dont la somme des longueurs est* l*, la somme des valeurs de la variation totale dans ces intervalles tende uniformément vers zéro avec* l*.*

La condition est nécessaire: en effet, supposons que f soit l'intégrale indéfinie de φ, la variation totale de f dans (α, β) est $\int_\alpha^\beta |\varphi| dx$. Par suite, la somme des variations totales de f dans les intervalles considérés est au plus $|\mathrm{M}|l + \mathrm{I(M)}$, I(M) étant encore l'intégrale de $|\varphi|$ étendu à l'ensemble des points de (a, b) où $|\varphi|$ surpasse $|\mathrm{M}|$. Donc cette somme de variation totale tend uniformément vers zéro avec l, car on peut prendre I(M) aussi petit que l'on veut pourvu que $|\mathrm{M}|$ soit assez grand.

La condition est suffisante: en effet, si elle est remplie, f étant à variation bornée a, sauf peut-être aux points d'un ensemble de mesure nulle, une dérivée déterminée laquelle est sommable dans l'ensemble des points où elle existe et est finie (1). Soit Δ une fonction égale à cette dérivée là où elle existe et est finie et nulle ailleurs. Δ est sommable, je dis que son intégrale indéfinie est f. Je pose $\varphi = \int \Delta dx - f$. φ a une dérivée nulle sauf peut-être aux points d'un ensemble de mesure nulle E et d'ailleurs φ possède la propriété que nous avons supposée appartenir à f, car cette propriété appartient à $\int \Delta dx$ et la variation totale d'une différence est au plus la somme des variations totales des deux termes. Je dis que φ est constante.

Enfermons E dans un ensemble A d'intervalles de longueur totale l. A chaque point x de (a, b) nous pouvons attacher un intervalle positif $(x, x + h)$ soumis à la condition d'être intérieur à A, si x appartient à E, et à la condition que

$$|\varphi(x + h) - \varphi(x)| < \varepsilon h \quad , \quad (\varepsilon < 0),$$

dans les autres cas. Couvrons (a, b) avec une chaîne formée de ces intervalles; $\varphi(b) - \varphi(a)$ est la somme des quantités analogues relatives aux intervalles de la chaîne. Ceux de ces intervalles dont l'origine appartient à E fournissent une contribution inférieure à la variation totale dans les intervalles A, donc aussi petit que l'on veut quisque l est arbitraire. Les autres fournissent une contribution au plus égale à $\varepsilon(b - a)$. ε est quelconque, la proposition est démontrée.

Dans l'énoncé précédent on peut remplacer « la somme des valeurs de la variation totale dans ces intervalles » par « la variation dans ces intervalles », en entendant par là la somme $\Sigma|f(\beta) - f(\alpha)|$ étendue à tous les intervalles (α, β) considérés. Cela résulte si l'on veut de la démonstration précédente ou encore du fait qu'en subdivisant un intervalle en intervalles

(1) Leçons sur l'intégration, pages 128 et 129.

partiels et en prenant la variation pour ces intervalles partiels on approche autant que l'on veut de la variation totale dans l'intervalle divisé. Voici une autre transformation plus intéressante.

J'appelle variation de f dans un ensemble de mesure nulle E la plus petite (1) des limites vers lesquelles tendent les variations de f dans un système d'intervalles contenant E et de la mesure l, quand on fait tendre l vers zéro. Alors *pour qu'une fonction f soit une intégrale indéfinie il faut et il suffit que, dans tout ensemble de mesure nulle, elle ait une variation nulle et qu'elle soit à variation bornée.*

La condition est évidemment nécessaire; pour montrer qu'elle est suffisante je remarque que, si elle est remplie, f est continue et à variation bornée de sorte qu'on peut reprendre un raisonnement précédent; conversant les mêmes notations, je pose $\varphi = \int A\,dx - f$; φ a une dérivée nulle sauf aux points d'un ensemble de mesure nulle E. D'ailleurs dans E la variation de φ est nulle car c'est au plus la somme de la variation de f, et de la plus grande des limites des variations de $\int A\,dx$ dans intervalles contenant E et de mesure totale tendant vers zéro; ces deux quantités à ajouter sont nulles.

J'enferme E dans des intervalles A choisis de manière que la variation v de φ dans A tende vers zéro avec la longueur totale des A. A chaque point x de (a, b) ne faisant pas partie de A j'attache un intervalle positif $(x, x+h)$ tel que

$$|\varphi(x+h) - \varphi(x)| \leqq \varepsilon h \quad , \quad (\varepsilon > 0);$$

et que $(x+h)$ ne soit pas *intérieur* à un intervalle A.

En évaluant $\varphi(b) - \varphi(a)$ à l'aide d'une chaîne formée à l'aide de ces intervalles et des A, on trouve:

$$|\varphi(b) - \varphi(a)| \leqq \varepsilon(b-a) + v;$$

φ est donc une constante (2).

Les énoncés qui précèdent fixent les cas où la fonction primitive s'obtient immédiatement comme intégrale indéfinie d'un de ses nombres dérivés. Lorsqu'il n'en est pas ainsi l'intégration peut encore parfois être utilement employé au passage d'un des nombres dérivés A à la fonction primitive f.

(1) Pour l'application qui suit la plus petite limite pourrait être remplacée par la plus grande, bien évidemment; mais ces deux limites ne sont pas toujours nécessairement égales.

(2) Il est facile de voir que les deux conditions de l'énoncé qui vient d'être légitimé sont indépendantes. Si l'on avait, dans cet énoncé, remplacé *variation* par *variation totale* la première condition eut suffi à elle seule; la variation totale dans E se définissant par un procédé analogue à celui qui a servi pour la variation.

Supposons, par exemple, que f remplisse les conditions des énoncés précédents dans tout intervalle n'ayant aucun point commun avec un ensemble fermé E. On sait, dans un tel intervalle, remonter de Δ à f; on le sait donc aussi dans tout intervalle contigu à E ou dans tout intervalle où E est réductible. Supposons maintenant que la série $\Sigma|f(\beta)-f(\alpha)|$ étendue à tous les intervalles contigus à E soit convergente, connaissant Δ nous savons former la fonction

$$\theta(x)=f(x)-f[\xi(x)]+\Sigma'[f(\beta)-f(\alpha)],$$

$\xi(x)$ étant le plus grand des nombres de E non supérieur à x et Σ' étant étendue à tous les intervalles (α,β) contigus à E pour lesquels on a $x\geq\beta>\alpha$.

La recherche de f est donc ramenée à celle de $f_1=f-\theta$, or il est facile de démontrer que les nombres dérivés de f_1 qui sont nuls en tout point n'appartenant pas à E, sont égaux à ceux de f en tous les points de E, sauf en ceux d'un ensemble exceptionnel de mesure nulle. On peut donc opérer à nouveau sur f_1 comme sur f (1).

En ce qui concerne les fonctions illimitées il est facile de donner des définitions de l'intégrale s'appliquant à des catégories plus étendues de fonctions et pouvant être utilisées dans la recherche des fonctions primitives. Par exemple, imitant une définition de de la Vallée Poussin (2), on peut définir l'intégrale par l'égalité

$$\int f\,dx=\lim_{M=\infty}\int f_M\,dx,$$

f_M désignant une fonction égale à f quand on a $|f|\leq M$, f_M est égale à M pour $f\geq M$ et à $-M$ pour $f\leq M$.

Si l'on adoptait cette définition (3) ou tout autre analogue, il faudrait faire de suite une révision minutieuse de toutes les propriétés de l'intégrale;

(1) On pourra comparer ces indications avec celles que je donnais dans ma Thèse (Intègrale, Longueur, Arie; Annali di Mat., 1902; Note du n. 34). Le procédé qui rèsulte de ces indications paraît trop compliqué pour pouvoir être souvent utilisé; cependant il peut être utile dans la théorie des séries trigonométriques. D'ailleurs il semble que ces deux applications: recherche d'une fonction connaissant un de ses nombres dérivés; recherche de la série trigonométrique représentant une fonction donnée, soient toujours intimement liées.

(2) Si l'on se rappelle que, pour passer de la définition de l'intégrale d'après Cauchy-Riemann à celle que j'ai donnée, il suffit de remplacer les divisions de l'intervalle de variation de la variable par des divisions de l'intervalle de variation de la fonction, la définition proposée dans le texte apparaîtra comme imitée de la définition, d'après Cauchy, de la valeur principale d'une intégrale.

(3) Pour avoir la définition que j'ai adoptée (Leçons sur l'Int. page 115) il faudrait ajouter cette condition que $\lim_{M=\infty}\int|f_M|\,dx$ existe.

on devrait se demander, par exemple, si, du fait que f a une intégrale dans (a, b), il résulte nécessairement que f en a une dans toute partie de (a, b) [1], si l'intégrale d'une somme est la somme des intégrales, etc.

Pour les fonctions non toujours finies, les théorèmes précédents pourraient conduire à dire: On appelle intégrale d'une fonction f l'intégrale de cette fonction étendue à l'ensemble des points où elle finie. Mais, pour qu'une telle définition puisse être vraiment utile, il faut que f ne devienne infinie qu'aux points d'un ensemble de mesure nulle, sans quoi l'intégrale de $f +$ constante ne serait pas l'intégrale de f et de la constante. Mais, si f n'est infinie qu'en un ensemble de points de mesure nulle, cette définition peut être avantageuse. L'intégrale ainsi définie pourra parfois se calculer à l'aide du théorème suivant, que j'énonce en conservant au mot intégrale le sens plus restreint que je lui ai toujours donné.

Si une suite non décroissante de fonctions u_i a pour fonction limite u; si u_i n'est infinie qu'aux points d'un ensemble de mesure nulle E_i, si u n'est infinie qu'aux points d'un ensemble de mesure nulle E, si enfin u_i a une intégrale dans l'ensemble des points n'appartenant pas à E_i, la suite des intégrales des u_i est convergente, ou divergente, suivant que u a, ou non, une intégrale dans l'ensemble des points n'appartenant pas à E; cette intégrale, quand elle existe, est la somme de la série.

En attribuant la valeur 0 à toutes les fonctions u_i et u aux points de l'ensemble de mesure nulle $E + E_1 + E_2 + \ldots$ on voit qu'il suffit de démontrer la propriété pour les fonctions partout finies. Or, qu'une série à termes positifs soit intégrable terme à terme, est précisément l'une des 6 conditions que j'ai imposées à priori à l'intégrale [2]. J'ai vérifié [3] que l'intégrale des fonctions bornées satisfaisait bien à ces six conditions, et j'ai affirmé [4] qu'il en était de même pour l'intégrale des fonctions non bornées. Ce qu'on justifiera très facilement en reprenant presque sans modification le raisonnement que j'ai utilisé pour les fonctions bornées [5].

(1) On pourra voir, par exemple, ce qui se passe pour la fonction $\frac{1}{x}$ quand on lui applique la définition précédente.

(2) Leçons, pages 98-99.

(3) Leçons, page 114.

(4) Leçons, page 115.

(5) M. B. Levi a développé ce raisonnement dans une Note *Sopra l'integrazione delle serie* (Rend. del. R. Ist. Lomb., serie II, vol. 39, 1906).

Fisica. — *La costante di disintegrazione del radiotorio* [1]. Nota di G. A. Blanc, presentata dal Corrispondente A. Sella.

In una Nota da me pubblicata in collaborazione col dott. Angelucci [2] fu tempo fa annunziato che erano state intraprese delle esperienze allo scopo di determinare se sia possibile avvertire, coll'andar del tempo, una qualche diminuzione nell'attività di un preparato di radiotorio non contenente quantità apprezzabili di torio, e, nel caso, di determinare la legge di disattivazione ed il valore della costante caratteristica corrispondente.

Hahn [3] dice di aver osservato un decremento nell'attività di qualcuno dei suoi preparati di radiotorio estratti dalla torianite, ma non ha tuttavia per ora dato alcuna indicazione intorno alla velocità con cui tale disattivazione si produrrebbe.

Avendo a mia disposizione dei preparati di radiotorio estratti dal dott. Angelucci dai fanghi di Echaillon e nei quali il torio non esiste in quantità apprezzabile, mi parve utile di intraprendere delle esperienze per chiarire definitivamente il problema della più o meno rapida disintegrazione della nuova sostanza radioattiva.

Il preparato da me scelto fu una porzione di idrati, in massima parte di ferro, i quali presentavano un'attività ed un potere emanante circa 3000 volte superiori a quelli di un ugual peso di idrato di torio allo stato di equilibrio radioattivo (ottenuto questo dal « Nitrato di torio puro » della Casa De Haen).

Il metodo seguito nell'ottenzione di tale preparato escludeva qualsiasi possibilità della presenza in esso di tracce di radio. L'assenza di ogni sostanza radioattiva non appartenente alla serie dei prodotti di disintegrazione del radiotorio era stata del resto verificata nel modo descritto in una precedente mia nota sul radiotorio [4].

La quantità prescelta per l'esperienza poteva pesare qualche decimo di milligrammo; essa era aderente ad una porzione di filtro di circa 3 cm² di superficie. Aggiungerò che tale preparato era stato dal dott. Angelucci estratto dai fanghi di Echaillon circa sei mesi prima, per cui in esso era certamente raggiunto lo stato di equilibrio radioattivo tra radiotorio e torio X.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Fisico della R. Università di Roma.
(2) Rendic. Acc. Lincei, vol. XV, n. 9, 1906.
(3) Phys. Zeit., 1° luglio 1906.
(4) Rendic. Acc. Lincei, vol. XV, n. 6, 1906.

Questo frammento di filtro venne introdotto, addì 12 giugno 1906, entro un apparecchio di dispersione del solito tipo già altra volta descritto (1) vale a dire sotto una campana munita di un elettrodo isolato connesso ad un elettroscopio a foglia, e poggiante su un piano metallico posto al suolo (fig. 1).

Introdotto il preparato sotto la campana, questa venne fissata al piano metallico mediante un solido mastice, in modo da impedire assolutamente il passaggio dell'aria. Che il tappo isolante (di pecite), separante l'interno della campana dall'interno dell'elettroscopio, costituisse poi una chiusura del tutto ermetica era stato da me accertato in antecedenza.

Queste precauzioni, prese acciocchè l'aria contenuta nell'interno della campana non potesse in alcun modo uscirne, avevano per iscopo di escludere

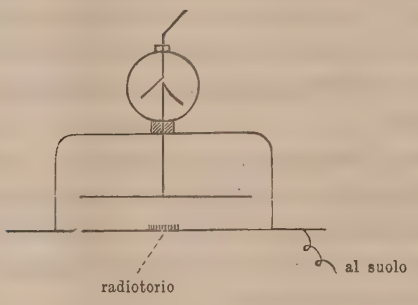


Fig. 1.

in modo assoluto la possibilitá di un effetto analogo a quello che, a quanto parrebbe, si verifica allorquando delle quantità tenuissime di un sale di radio vengono lasciate esposte all'aria libera.

È noto infatti come Voller (2) abbia potuto credere che il radio, quando trovasi in piccolissima quantità, subisca una rapida disattivazione, cosa esclusa invece poi da Eve, il quale mostrò che il radio anche in quantità tenuissima non presenta, per periodi di più mesi, una disattivazione a noi sensibile, qualora venga conservato durante tutto il tempo delle esperienze entro un recipiente ermeticamente chiuso. La spiegazione più logica del fenomeno riscontrato da Voller sta evidentemente nell'ammettere, con Rutherford (3), che in quella esperienza una parte del radio venisse asportata dall'aria alla quale esso rimaneva esposto.

Di qui appare l'importanza delle precauzioni da me prese in vista di eliminare completamente una simile causa d'errore.

Il preparato di radiotorio venne dunque, come ho già detto, introdotto sotto la campana il 12 giugno scorso e le misure vennero incominciate

(1) Phil. Mag., 1° gennaio 1905.
(2) Phys. Zeit., I, pag. 781, 1904.
(3) *Radioactivity*, 2ª ediz. pag. 466 e seg.

addì 17 giugno, quando cioè era lecito ritenere che qualsiasi variazione di attività dovuta al formarsi di attività indotta nell'interno dell'apparecchio dovesse essere cessata; tali misure vennero poi proseguite sino ad oggi, vale a dire per una durata di oltre otto mesi, coi risultati che verranno ora riportati.

Le determinazioni dell'attività del preparato venivano eseguite dando una carica, sempre di segno positivo, al sistema isolato, ed osservando poi mediante un microscopio a micrometro il tempo messo dalla estremità della foglia d'alluminio a percorrere un determinato numero di divisioni della scala. L'apparecchio era stato costruito in maniera da presentare una capacità grande relativamente a quella che di solito presentano gli strumenti di questo genere, e ciò allo scopo di ottenere una caduta lenta della fogliolina malgrado l'attività relativamente considerevole del preparato in esame. In tal modo l'apparecchio univa al vantaggio di essere sensibile a piccole variazioni dell'attività del radiotorio, quello della insensibilità alle cause ionizzanti esterne, i cui effetti rimanevano trascurabili di fronte a quelli della sostanza in esame.

Aggiungerò che la perfetta tenuta dello strumento era stata controllata da me prima dell' introduzione della sostanza attiva, e che avevo accertato che la scarica, a vuoto, era assolutamente trascurabile di fronte a quella prodotta dal preparato di radiotorio. Finalmente dirò chè le determinazioni non venivano eseguite se non dopo aver mantenuto il sistema carico per una decina di minuti, e ciò allo scopo di eliminare qualsiasi causa d'errore dovuta ad una penetrazione di carica nell'isolante.

Nella tabella I sono riportati i risultati delle misure eseguite: nella prima colonna sono indicate le date delle singole esperienze e nella seconda i tempi impiegati dalla fogliolina d'alluminio a percorrere quel determinato numero di divisioni della scala micrometrica. Ciascun numero della seconda colonna è la media di tre, quattro o cinque osservazioni; l'errore massimo non superava qualche secondo.

Tabella I.

Date	Tempi
17 Giugno 1906	307^s
1 Luglio »	318
16 » »	330
30 » »	341
15 Agosto »	348
31 » »	355
17 Ottobre »	369
16 Novembre »	377
14 Dicembre »	392
8 Gennaio 1907	399
30 » »	406
18 Febbraio »	412^s

Da questi risultati, ponendo l'attività corrispondente al giorno 17 giugno pari a 100, si ottiene la seguente tabella in cui nella prima colonna sono indicati i tempi in giorni e nella seconda le attività corrispondenti.

Tabella II.

Tempi in giorni	Attività (scala arbitraria)
0	100,0
14	96,5
29	93,3
43	90,0
59	88,2
75	86,5
122	83,2
152	81,4
180	78,5
205	76,6
227	75,6
246	74,1

Se ora si portano sull'asse delle ascisse i tempi e su quello delle ordinate i logaritmi delle intensità, si ottiene il diagramma I della figura 2.

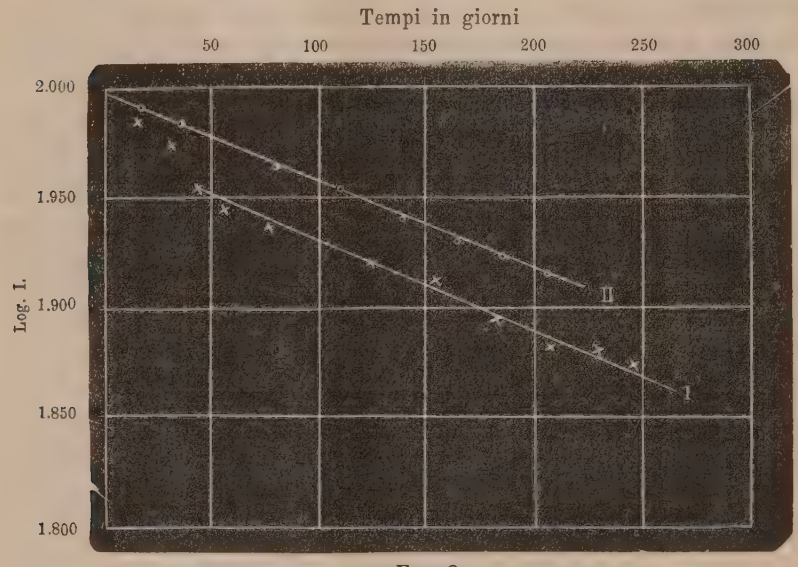


Fig. 2.

Come si può vedere, dopo un periodo di decremento relativamente più rapido, del quale tornerò a parlare fra poco, dalla misura corrispondente al 30 luglio in poi i punti si trovano sensibilmente su di una retta.

Ammettendo dunque che, come tutto sembra indicare, le misure dal 30 luglio in poi diano approssimativamente l'andamento del processo di

disintegrazione del radiotorio, è chiaro che tale processo, come tutti gli altri fenomeni di disintegrazione radioattiva a noi noti, potrà venir rappresentato mediante l'equazione:

$$I_t = I_o\, e^{-\lambda t}$$

in cui i simboli hanno i significati ormai noti.

Applicando questa formola e servendomi del metodo dei minimi quadrati ho calcolato il valore che in tal caso assumerebbe la costante di disintegrazione, trovando per essa, il tempo essendo espresso in giorni, il valore:

$$\lambda = 9.4 \times 10^{-4}$$

il che equivale, essendo il tempo espresso in secondi, a:

$$\lambda = 8.7 \times 10^{-9}$$

Per dare un'idea del grado di esattezza raggiunto in queste mie misure, ho costruito la seguente tabella in cui, accanto ai valori trovati sperimentalmente, sono riportati i valori calcolati applicando la formola riportata sopra e servendomi del valore della costante λ ora indicato. In questa tabella è stato dato il valore 100 all'attività osservata il giorno 30 luglio. La linea II della fig. 2 rappresenta il corrispondente processo di disattivazione (in scala logaritmica).

Tabella III.

Tempi in giorni	I calcolato	I osservato.
0	99,6	100,0
16	98,1	98,0
32	96,6	96,1
79	92,4	92,4
109	89,9	90,4
137	87,5	87,3
162	85,5	85,1
184	83,7	84,0
203	82,2	82,3

È facile vedere da questi risultati che *il tempo caratteristico occorrente acciocchè la metà del numero di atomi, esistenti in una certa massa di radiotorio, sia disintegrata, è di 737 giorni.*

Il radiotorio sarebbe dunque il corpo radioattivo il cui tempo caratteristico di riduzione dell'attività a metà, *determinato mediante esperienze dirette,* si è dimostrato più lungo. Il polonio, o radio F, che fino ad ora era la sostanza per cui la determinazione sperimentale di tale tempo caratteristico

aveva dato il valore più elevato, ha infatti come periodo di riduzione della attività a metà, 143 giorni (1).

Può darsi che la cifra da me ora data per la costante di disintegrazione del radiotorio debba venire alquanto modificata in seguito ad ulteriori esperienze; non credo tuttavia che il valore definitivo si scosti notevolmente da quello presentemente da me dato, e ciò a causa della buona concordanza dei valori trovati sperimentalmente con quelli calcolati applicando la nota formola, come risulta dalla tabella III.

Rimane peraltro da chiarire quale possa essere la causa della disattivazione relativamente più rapida che si è verificata durante il primo mese e mezzo della permanenza del radiotorio nell'apparecchio. Credo di aver eliminato tutte le cause di errore, e non ho potuto trovare alcuna spiegazione al fatto suddetto, a meno di ammettere che nel preparato da me esaminato esistesse, oltre al radiotorio, un'altra sostanza radioattiva a disintegrazione più rapida; tale sostanza dovrebbe evidentemente essere un prodotto di disintegrazione della famiglia del torio, probabilmente intermedio tra quest'ultimo corpo ed il radiotorio, e ciò per la ragione che negli idrati estratti dai sedimenti di Echaillon, esaminati durante i primi mesi successivi alla loro preparazione, il rapporto tra l'attività diretta, misurata dall'emissione di raggi α, ed il potere emanante, è sensibilmente uguale a quello che si osserva nel caso dell'idrato di torio allo stato di equilibrio radioattivo. Il prodotto ipotetico in questione, il quale troverebbesi nei sedi menti di Echaillon insieme al radiotorio, e che ne verrebbe estratto del tutto o in parte col procedimento Angelucci, dovrebbe infatti esistere anche nel l'idrato di torio ordinario, giacchè se non vi si trovasse non si spiegherebbe la costanza suddetta del rapporto tra attività diretta e potere emanante.

Bisogna tuttavia notare come allo stato attuale della questione sia del tutto prematuro il voler contemplare questa interpretazione se non come una semplice possibilità.

È mia intenzione chiarire questo punto con ulteriori esperienze, e cioè estraendo dai sedimenti di Echaillon un preparato di radiotorio col metodo di Angelucci ed osservando poi come varino da quel momento in poi la sua attività ed il suo potere emanante; ciò servirà se non altro a verificare i risultati da me ora dati in riguardo al valore della costante di disintegrazione del radiotorio. Se si verificasse di nuovo una caduta rapida, analoga a quella di cui sopra, sarebbe facile accertare col metodo di Bragg e Kleeman se tale effetto sia realmente dovuto alla presenza di un prodotto radioattivo diverso da quelli già conosciuti.

(1) S. Curie, Phys. Zeit., 1° marzo 1906.

Fisica. — *Della ionizzazione dei gas in rapporto alla loro temperatura* (1). Nota del dott. A. Gallarotti, presentata dal Corrispondente A. Battelli.

1. Studiando la ionizzazione dei gas mediante i raggi Roentgen, Perrin per il primo (2) cercò quale relazione passasse fra l'intensità della ionizzazione di un gas e la sua temperatura.

Dalle sue esperienze eseguite fra i limiti di temperatura $-12°$ e $+145°$ egli conchiuse che la ionizzazione di un gas, di cui si tenga costante la densità, è proporzionale alla sua temperatura assoluta.

Più tardi Mac-Clung (3) riprese questa ricerca con metodi diversi, e, facendo variare la temperatura da 20° a 270°, arrivò al risultato che la ionizzazione di un gas, a parità di densità, non dipende dalla sua temperatura.

La contraddizione, in apparenza inesplicabile, fra i risultati del Perrin e quelli del Mac-Clung, mi ha indotto a rinnovare la ricerca in condizioni sperimentali più opportune (4).

Ho ritenuto anzitutto conveniente usare basse temperature: infatti, andando, come feci io, dalla temperatura dell'aria liquida a quella dell'ambiente, si opera fra limiti di cui uno è tre volte e mezzo circa maggiore dell'altro, mentre i precedenti sperimentatori non arrivavano a raddoppiare la temperatura assoluta.

Se quindi c'è variazione della ionizzazione colla temperatura, essa sarà più sensibile nel primo caso.

Di più, siccome in queste ricerche si tratta di misurare quantità piccolissime di elettricità, è utile che l'isolamento sia eccellente: ho creduto di raggiungere questo scopo valendomi per le mie misure di due elettroscopi, invece di usare, come facevano Perrin e Mac-Clung, un elettrometro a quadranti: ho potuto così evitare fili di comunicazione, tasti, ecc., e far in modo che nessuna parte dell'apparecchio restasse esposto all'aria libera: ho ottenuto così un isolamento quasi perfetto, e di più una semplificazione nelle misure.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica della R. Università di Pisa, diretto dal prof. Battelli.

(2) Annales de Ch. et de Phy., XI, pag. 496, 1897.

(3) Phil. Mag., V. 7, S. 6ª, pag. 81, 1904.

(4) Mentre erano in corso le mie esperienze, è comparso un lavoro del sig. Herweg sullo stesso argomento (Ann. der Phisik, vol. 19, pag. 333, 1906). L'Herveg ha ripetuto, collo stesso metodo e cogli identici risultati, l'esperienze di Mac-Clung, spingendosi da $+20°$ fino alla temperatura di 400° C.

2. *Descrizione dell'apparecchio.* Un cilindro C di rame del diametro di cm. 8 e della lunghezza di cm. 7 portava saldati al suo coperchio tre tubi di ottone, indicati in figura (fig. 1) colle lettere t_1, t_2, t_3.

Pel tubo t_1, leggermente inclinato, chiuso superiormente da una lamina di alluminio e inferiormente da un disco di piombo con una sottile fessura rettangolare, passavano i raggi Roentgen che andavano a ionizzare l'aria com-

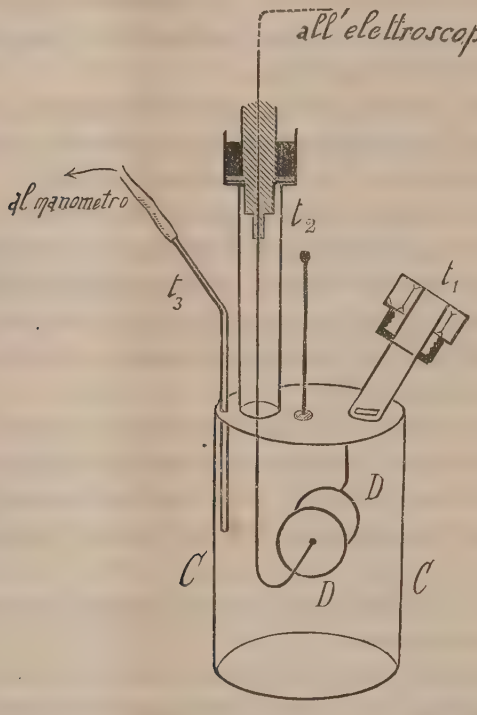


Fig. 1.

presa tra due piccoli dischi di nickel D e D′ interni al cilindro e distanti fra loro circa 2 cm.

Questi dischi erano sostenuti da due aste di ottone, di cui una era saldata al coperchio stesso del cilindro che era a terra, l'altra invece attraversava un lungo tappo d'ebanite, avvitato al tubo t_2, ed andava a comunicare con un elettroscopio.

Il tubo t_3, molto sottile, poneva in comunicazione il recipiente C con un manometro ad aria libera che (fig. 2) era costituito da due tubi di vetro di circa 10 cm. di lunghezza, collegati da un tubo di gomma: uno dei tubi era fisso, l'altro era portato da un corsoio mobile che permetteva di mantenere il mercurio nel tubo fisso sempre allo stesso punto: così il volume

dell'aria racchiusa nel cilindro rimaneva costante. Dalla differenza di livello del mercurio nelle due branche del manometro potevo dedurre la temperatura dell'aria contenuta in C.

Siccome era necessario mantenere costante la densità dell'aria contenuta nel cilindro, dovetti realizzare una perfetta tenuta. Per ottenere ciò, il tubo t_1 portava una ghiera metallica, e la lamina di alluminio era stata fortemente compressa con un ordinario premistoppe, fra due anelli di piombo.

Il tubo t_2 avvolgeva il tappo d'ebanite, avvitato al suo estremo inferiore, per una lunghezza di circa 20 cm. in modo che fra esso e l'ebanite restasse un anello cilindrico in cui versai del mercurio.

Il tubo t_3 era connesso alla branca fissa del manometro con un tubo di gomma a pressione.

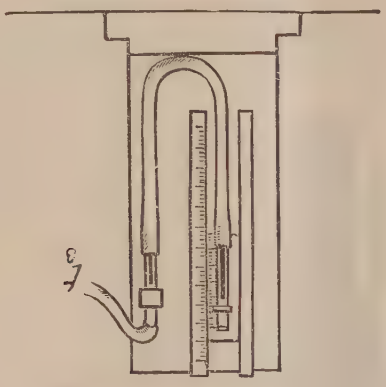


Fig. 2.

Il recipiente C, mediante un'asta ben rigida, era unito a un sostegno mobile, in modo che, quando si voleva raffreddare, poteva essere abbassato dentro un Dewar in cui versava l'aria liquida.

Le misure erano fatte con due elettroscopi entrambi racchiusi in casse di piombo per proteggerli da ogni azione esterna.

Un'asticella orizzontale L, che si poteva avvitare a una sferetta fissata all'estremo dell'asta A, poneva in comunicazione l'elettrodo D con uno degli elettroscopi (che chiamerò elettroscopio I).

Un tubo metallico, piegato a gomito, proteggeva la parte esterna del tappo d'ebanite e dell'asta a e accompagnava l'asta l fin dentro la custodia di piombo dell'elettroscopio (fig. 3).

L'aria contenuta nel cilindro C era stata essiccata per evitare che, durante il raffreddamento, si depositasse dell'acqua sull'ebanite interna.

Così l'apparecchio trovavasi nelle migliori condizioni per un buon isolamento, come m'accertai di fatto, poichè, caricato l'elettrodo D connesso al-

l'elettroscopio, in modo da rendere la foglia d'oro quasi orizzontale, dopo 54 ore l'elettroscopio non era ancora completamente scarico.

Ad una gran lastra di piombo piegata ad angolo retto era fissato il sostegno del tubo focus. In questa lastra erano praticati due fori; per uno usciva un primo fascio di raggi Roentgen, che penetrava nel tubo t_1, e quindi ionizzava l'aria fra i dischi D e D′; per l'altro usciva un secondo fascio che penetrava, per una fessura praticata sul coperchio, nella cassa di piombo contenente l'altro elettroscopio (elettroscopio II).

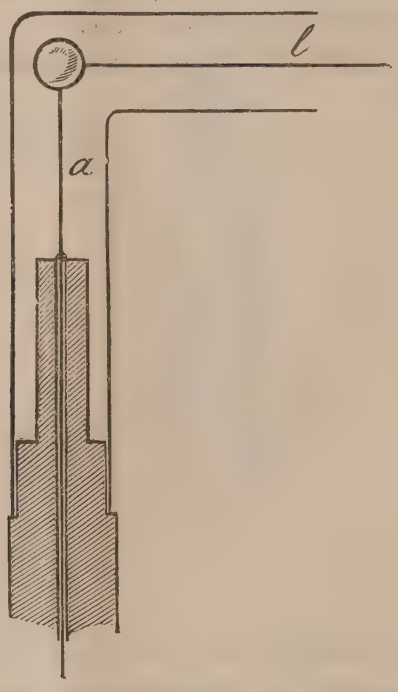


Fig. 3.

Questo era affatto analogo al primo, solamente ad esso era unito un condensatore piano E E′, come mostra la fig. 4.

I raggi Roentgen penetrando dalla fessura ionizzavano l'aria fra i dischi E ed E′.

Le foglie d'oro degli elettroscopi venivano osservate mediante due cannocchiali muniti ciascuno di un micrometro oculare, con 50 divisioni di mm. 0,1 l'una.

L'elettroscopio II era stato campionato in modo che la divisione 0 del micrometro corrispondeva al potenziale di 150 volta, e la divisione 50 al potenziale di 246 volta; e, siccome ad occhio potevo apprezzare benissimo la mezza divisione, potevo conoscere a meno di 1 volta il potenziale relativo a

ciascuna divisione della foglia d'oro nell'intervallo corrispondente, alle 50 divisioni del micrometro.

Gli elettroscopi venivano caricati con una pila a secco, e, per evitare il rinnovamento dell'aria nelle casse di piombo, e render quindi minima la dispersione, due conduttori isolati che si potevano mettere, quando si voleva, in comunicazione cogli elettroscopi, permettevano di caricarli senza aprir le casse.

Fu mia cura verificare che, quando in un modo qualunque veniva impedito ai raggi Roentgen di penetrare nel tubo t_1 e nella cassa racchiudente l'elettroscopio II, nè i raggi stessi, nè il rocchetto che azionava il tubo Roentgen avevano azione alcuna sulle foglie dell'elettroscopio.

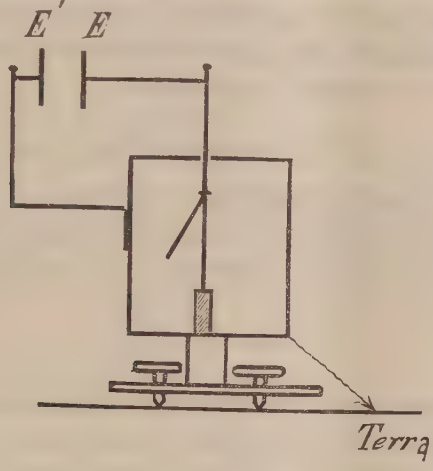


Fig 4.

3. Supponiamo di aver caricato entrambi gli elettroscopi e di far agire i raggi per un tempo t tale che la foglia d'oro dell'elettroscopio I passi dalla posizione corrispondente ad una determinata divisione a quella corrispondente ad un'altra divisione, pure fissa, del micrometro.

Se l'isolamento dell'apparecchio è buono, tale deviazione è puramente dovuta all'azione dei raggi. Supponiamo di restar sempre nei limiti di potenziale per cui si ha la corrente di saturazione fra i dischi D e D'. Allora l'abbassamento di potenziale ΔV, corrispondente al passaggio della foglia dall'una all'altra posizione, è, com'è noto, proporzionale al numero di ioni generati nel tempo impiegato a produrli.

Ma il numero di ioni generati in questo tempo è proporzionale al tempo stesso t, e all'intensità media di ionizzazione I, durante lo stesso intervallo.

D'altra parte I dipende da due fattori; cioè, l'intensità media S del fascio di raggi, e il potere ionizzante dei raggi stessi. Questo farà una fun-

zione incognita delle condizioni fisiche del gas; nel mio caso, poichè la densità è costante, farà una certa funzione $f(T)$ della sola temperatura assoluta del gas ionizzato.

Potrò dunque scrivere:

$$\Delta V = \text{cost.}\ x\ S\ .\ f(T)\ .\ t\,,$$

e siccome tengo costante ΔV, perchè tengo fisse le posizioni iniziale e finale della foglia, avrò:

$$(1) \qquad \frac{1}{t} = \text{cost.}\ x\ S\ .\ f(T)\,.$$

Ma durante lo stesso tempo t il secondo fascio di raggi ha agito anche sul condensatore connesso coll'elettroscopio II, e leggendo al micrometro la deviazione fatta dalla foglia d'oro, io posso dedurne, essendo l'elettroscopio campionato, l'abbassamento corrispondente di potenziale, e avrò anche qui, se fra E ed E' ho la corrente di saturazione,

$$(2) \qquad \Delta V_1 = \text{cost.}\ x\ S_1\ f(T_0)t\,,$$

dove T_0 è la temperatura dell'ambiente e S_1 l'intensità media del fascio di raggi che agisce sull'elettroscopio II, durante il tempo t.

Ponendo nella (2) per t il valore dato dalla (1) si ha

$$(3) \qquad \Delta V_1 = \text{cost.}\ x\ .\ \frac{S_1}{S}\ \frac{f(T_0)}{f(T)}\,.$$

Nel caso che l'aria del recipiente C si trovi alla temperatura dell'ambiente, ho $T = T_0$ e quindi

$$\Delta V_1 = \text{cost.}\ x\ \frac{S_1}{S}\,,$$

e, nel caso di $\frac{S_1}{S}$ costante

$$(4) \qquad \Delta V_1 = \text{cost.}$$

A priori non si può affermare che il rapporto $\frac{S_1}{S}$ dell'intensità dei due fasci di raggi si mantenga invariato; ma nell'impossibilità in cui ero di far agire un sol fascio di raggi su tutti due gli elettroscopi, dovetti contentarmi di verificare sperimentalmente la costanza di quel rapporto, facendo una serie di esperienze alla temperatura ordinaria, nel qual caso, per la (4), ΔV deve essere costante.

Trovai effettivamente che, mentre il tempo t_1 impiegato dalla foglia dell'elettroscopio I a passare dall'una all'altra delle posizioni prefissate, variava in modo abbastanza rilevante, da una lettura all'altra, indicando che variava l'intensità del fascio ionizzante, il ΔV_1 si manteneva costante, entro i limiti degli errori di osservazione.

Si può quindi, per la (3) ritenere il ΔV_1 affatto indifferente dall'intensità della sorgente dei raggi e dato dalla formula

$$(5) \qquad \Delta V_1 = \text{cost.} \frac{f(T_0)}{f(T)}.$$

La questione è dunque ridotta ad operare nei limiti di potenziale per cui si ha la corrente di saturazione. Ora questa si ottiene nel caso delle ionizzazioni più intense raggiungibili, quando il campo elettrico è di 500 volta.

Io era ben lontano da questo valore.

I campi elettrici da me adoperati andavano da un massimo di 120 volta a un minimo di 75 volta.

Ma l'intensità del campo necessario a produrre la corrente di saturazione fra due elettrodi è tanto minore, quanto minore è l'intensità di ionizzazione, se quindi questa è sufficientemente piccola, anche con campi deboli si può avere la corrente di saturazione.

Ora io avevo indebolito l'intensità dei due fasci di raggi, facendoli passare attraverso foglie di stagnola, in modo da ridurre grandemente la velocità con cui si scaricavano gli elettroscopi, fino a rendere gli abbassamenti di potenziale in essi sensibilmente proporzionali ai tempi impiegati a produrli.

In tali condizioni ero certo di esser molto prossimo alla corrente di saturazione.

4. Grazie all'isolamento buonissimo dell'apparecchio e degli elettroscopi, nel breve intervallo di una lettura (circa 3′), non vi era dispersione apprezzabile di cui tener conto. Determinai anzitutto la costante della formola (5), poi raffreddavo il recipiente C, immergendolo completamente nell'aria liquida, e facevo una serie di misure a questa temperatura.

Lasciavo poi che l'aria liquida evaporasse del tutto — il che richiedeva circa 5 ore — e facevo una serie di misure a temperature via via crescenti fino alla temperatura dell'ambiente.

Eseguii parecchie serie di tali determinazioni, e per il ΔV_1 corrispondente a ciascuna temperatura presi le medie dei valori trovati per ΔV_1 a quella stessa temperatura nelle diverse serie.

I risultati sono dati dalla seguente tabella:

T	ΔV	t	ΔV
— 186°	53	— 88°	50,6
— 152°	52	— 50°	52,2
— 140°	51,2	— 20°	53,2
		+ 12°	52

È quindi confermato il risultato di Mac-Clung, che *la ionizzazione di un gas, a parità di densità, non dipende dalla sua temperatura.*

5. Ho esteso la ricerca al caso in cui l'agente ionizzante sia il radio e a tal uopo mi son servito dello stesso apparecchio usato quando l'agente ionizzante era costituito dai raggi Roentgen.

Ho soppresso l'elettroscopio II, poichè l'intensità della radiazione è in questo caso sensibilmente costante. Tutto si riduceva quindi a misurare il tempo necessario a far passare la foglia d'oro dell'elettroscopio connesso coll'apparecchio da una certa divisione del micrometro ad un'altra pure fissa. L'inversa di questo tempo è proporzionale all'intensità di ionizzazione.

Il radio era racchiuso in un pesante blocco di piombo cilindrico, alto cm. 12 e del diametro di 12 cm.; i raggi uscivano per un sottile foro praticato nel piombo.

Ho notato però che i raggi passavano anche la massa del piombo in tutte le direzioni, e ne uscivano con ancora sufficiente energia da penetrare nell'apparecchio, e agire quindi sull'elettroscopio.

Tale azione era tutt'altro che trascurabile; infatti, quando il radio era vicino all'apparecchio, senza che i raggi penetrassero nel tubo t_1, avevo per la foglia dell'elettroscopio, una deviazione di 7 divisioni in circa 9′; quando i raggi penetravano nel tubo t_1 la deviazione era di 22 divisioni circa nello stesso tempo.

In queste condizioni l'azione perturbartrice era certo troppo forte per poter trovare il modo di variare della ionizzazione colla temperatura, se variazione ci fosse stata, ma non impediva di accertare l'esistenza di una variazione o di verificare la costanza della ionizzazione.

Misurando il tempo impiegato dalla foglia d'oro per passare dalla divisione 49 alla 27, ho trovato, a diverse temperature, i valori seguenti:

$T = -187$	t (in secondi) $= 535$
$T = -63$	t „ $= 535$
$T = +10$	t „ $= 525.$

Si può quindi ritenere che anche nel caso che l'agente ionizzante sia il radio, l'intensità di ionizzazione non dipenda dalla temperatura del gas ionizzato.

Fisico-chimica. — *Ricerche sopra i solventi SO_2 e H_2S liquefatti.* Nota di G. Magri, presentata dal Corrispondente A. Battelli.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisica terrestre. — *Confronto degli areometri ad immersione parziale e ad immersione totale per la misura della densità dell'acqua di mare.* Nota di Ludovico Marini, presentata dal Corrispondente A. Sella.

La misura della densità dell'acqua di mare entra tra le misure fisiche di precisione, giacchè se ne richiede la esattezza sino alla quinta decimale (1). L'unico metodo però che può seguirsi per farne la determinazione diretta a bordo di una nave o per l'uso corrente nelle stazioni marine ordinarie di osservazione, è quello dell'areometro; onde, essendo note le numerose obbiezioni alle quali va soggetto questo metodo, si intende come la discussione di esse e la ricerca del modo di evitarle formi argomento molto interessante per la talassologia e abbia dato origine a studi importanti di eminenti scienziati (2).

Nansen, nell'esame dei risultati della sua celebre spedizione polare, dimostrò che la causa principale degli errori delle misure areometriche è la variazione dell'azione che la tensione capillare del liquido esercita intorno all'asta dello strumento nel tratto di affioramento, e propose il rimedio radicale di eliminarla completamente, facendo totalmente immerso l'areometro. Egli non era a conoscenza che la medesima proposta era già stata fatta per le medesime ragioni dal Pisati (3) e dal Warrington (4). Il Thoulet tuttavia, nel rapporto sulle densità dell'acqua di mare determinate nel viaggio della Belgica (5), ritiene esagerati gli apprezzamenti del Nansen e seguita a dare la preferenza agli areometri ad immersione parziale. Poichè il Nansen aveva dimostrato solo teoricamente i vantaggi degli areometri ad immersione totale, ho riputato non riuscire inutile alla decisione di una questione così importante un confronto sperimentale diretto dei due tipi di areometri.

Come areometro ad immersione parziale ho fatto uso di uno del tipo del Challenger delle seguenti dimensioni:

	dell'asta	del corpo	della bolla zavorrata	totale
lunghezza	cm. 12,0	cm. 18,5	cm. 4,5	cm. 35,0
diametro	» 0,4	» 3,4	» 3,0	—

(1) Nansen, *Te Norwegian North polar Expedition.* Scientific results., vol. III.

(2) Marini, *Intorno agli areometri per la misura della densità dell'acqua di mare.*

(3) Reggiani, *Gli areometri ad immersione totale sistema Pisati,* Rend. dell'Acc. dei Lincei, 1890.

(4) Warrington, *Hydrometer of total immersion.* Phylosophical Magazine 5, XLVIII (1899) pag. 498.

(5) I. Thoulet et H. Arctowski, *Résultats du voyage du s. Y. Belgica en 1897 99. Rapport sur les densités de l'eau de mer.*

Secondo una verifica delle costanti dello strumento, fatta presso l'ufficio centrale metrico in Roma, il volume a 0° C dello strumento sino alla divisione superiore (0) è: cmc. 157,6228; quello medio di una divisione della scala cmc. 0,012455; il coefficiente di dilatazione cubica: $23{,}251 \times 10^{-6}$. L'areo metro è fornito di un piattello di alluminio che si infila sulla sommità dell'asta e di sei sovrappesi di ottone i cui pesi differiscono di circa gr. 0,8 ciascuno dal successivo.

Dalla gentilezza del prof. Ascoli, successore del Pisati nella cattedra di fisica tecnica presso la scuola d'applicazione per gl'ingegneri di Roma, ebbi due modelli della parte in vetro dell'areometro Pisati ad immersione totale a densità variabile, costruiti dall'autore stesso, rimasti ancora aperti, che chiusi e tarai convenientemente. Le loro dimensioni, indicandoli rispettivamente con A_I e A_{II} sono:

	A_I		A_{II}	
	lunghezza	diametro	lunghezza	diametro
dell'asta	cm. 1,7	cm. 0,3	cm. 2,3	cm. 0,4
del corpo	» 5,4	» 1,5	» 4,7	» 3,5
della bolla	» 1,5	» 1,5	» 2,2	» 3,5
totale	» 8,8		» 9,2	

Dai giornali di laboratorio potei apprendere le particolarità del metodo di sperimentare usato dal Pisati stesso, delle quali la più importante sta nella scelta dei pezzi che costituiscono la pesiera. Giungendo la sensibilità dell'istrumento a mgr. 0,2, ma essendo molto difficile la costruzione esatta, la conservazione ed il maneggio di pezzi di platino di così piccolo peso, egli limita questo al minimo di 100 mgr. e fa gli ultimi pezzi della serie differenziali a mgr. 0,2. Per la deteminazione della densità dell'acqua di mare è suggerita sufficiente la seguente serie:

mgr. 1000
500 — 200 — 200′
190 — 180 — 170 — 160 — 150 — 140 — 130 — 120 — 110
109 — 108 — 107 — 106 — 105 — 104 — 103 — 102 — 101
100,8 — 100,6 — 100,4 — 100,2
100 — 100′.

In tal modo si può ottenere l'esatto aggiustamento dell'equilibrio con i soli pesi e si può con essi formare qualunque combinazione e raggiungere qualunque densità dell'acqua di mare, purchè lo strumento sia zavorrato in modo che, per raggiungere l'equilibrio alla minima densità da misurare, debba essere caricato di almeno 300 mgr.

Per la costruzione di questa pesiera mi servii di quattro lamine di platino di diverso spessore, di ciascuna delle quali determinai il peso speci-

fico col metodo della bilancia idrostatica. Ai singoli pezzi detti la forma di rettangoli con foro centrale circolare. Nel ritagliarli cercai di accomodarli il più possibile al loro valore nominale e, preparatili tutti, determinai di ciascuno il peso nel vuoto per confronto con i pezzi di una pesiera che precedentemente avevo campionato (1) e ne calcolai il volume a 0° C. Gli errori probabili nelle determinazioni dei veri pesi oscillano tra ± mgr. 0,002 e ± mgr. 0,005; la somma totale dei loro valori assoluti ascende a mgr. 0,097.

Indicando con P il peso dell'areometro, con p quello dei sovrappesi aggiunti per ottenere l'equilibrio esatto di esso completamente immerso nel saggio da cimentare, con V_0 e v_0 i corrispondenti volumi a 0° C., con t la temperatura di osservazione, con α e β i coefficienti di dilatazione cubica del vetro e del platino, la densità d_t del saggio, alla temperatura t, sarà data dall'espressione:

$$(1) \qquad d_t = \frac{P + p}{V_0(1 + \alpha t) + v_0(1 + \beta t)}$$

Quindi, oltre al peso e volume a 0° dei sovrappesi, al valore di β, che dalle tavole delle costanti fisiche è dato $\beta = 27 \times 10^{-6}$, è necessario conoscere esattamente anche il peso e il volume a 0° C. della parte in vetro dell'areometro e il suo coefficiente di dilatazione cubica.

Determinati con la necessaria esattezza i pesi nel vuoto dei due areometri, risultarono:

$$A_I = \text{mgr. } 13933{,}690 \pm 0{,}007$$
$$A_{II} = \text{mgr. } 30404{,}926 \pm 0{,}008$$

Per la determinazione di V_0 e di α eseguii una serie di misure con acqua distillata a diverse temperature. Poichè i due areometri erano stati tarati secondo le prescrizioni indicate dal Reggiani nella Nota citata, cioè appena galleggianti nell'acqua distillata a 30° C., non potevano essere caricati alla più alta temperatura di osservazione, circa 35° C., di 300 mgr., onde non potei operare variando gradatamente la temperatura e aggiustando a brevi intervalli, l'equilibrio dell'areometro mediante i sovrappesi, ma dovevo stabilire un dato peso e variare gradatamente la temperatura sino a raggiungere l'equilibrio, quindi passare al peso disponibile successivo nella serie e ottenere di nuovo l'equilibrio col cambiamento di temperatura, e così di seguito. Per la grande capacità del bagno posto attorno al recipiente che

(1) Essendo necessario conoscere il valore assoluto dei singoli pezzi di questa pesiera, furono fatti campionare presso l'ufficio centrale metrico di Roma quello da gr. 1 ed uno da gr. 0,5 di un'altra pesiera. Per la determinazione delle frazioni del grammo potei stabilire così due sistemi di equazioni dai quali ricavai per il cavalierino, in funzione del quale espressi i valori di tutti gli altri pezzi, i valori: mgr. 10,1076 e mgr. 10,1079 che depongono bene in favore dell'esattezza delle misure.

conteneva l'acqua distillata bollita in cui erano immersi gli areometri, le variazioni di temperatura erano molto lente, sicchè per una serie completa da 5° C. a 25° C. occorrevano non meno di nove ore. Sperimentando in questo modo con le necessarie precauzioni, potei avere la lettura della temperatura di equilibrio intorno ai 30° C. ben esatta a meno di 0°,05; a temperature più basse non potei raggiungere tale esattezza ma le variazioni pure della densità dell'acqua sono più lente. Per la lettura delle temperature feci uso di un termometro Alvergniat (n. 69725) diviso in decimi di grado, campionato all'ufficio centrale metrico. Eseguii sei serie complete di osservazioni, tre con temperatura crescente e tre con temperatura decrescente, facendo le letture sempre con i medesimi sovrappesi, per ciascuno dei quali presi la media delle temperature osservate. Ponendo questi valori al posto di $P + p$ e di t nell'equazione (1) e al posto di d_t in essa la densità dell'acqua distillita ricavata dalle tabelle delle costanti fisiche, ebbi una serie di equazioni della forma:

$$V_0(1 + \alpha t) = \frac{P + p}{d_t} v_0 (1 + \beta t) = V_t$$

dalle quali ricavai i valori di V_t alla temperatura di osservazione, tanto per l'uno che per l'altro areometro. Da questi mediante la

$$V_0 + V_0 \alpha t - V_t = 0$$

da venti equazioni di condizione per l'A_{II} e da dieci per l'A_I, col metodo dei minini quadrati, calcolai i valori più probabili delle costanti V_0 ed α. Essi sono:

$$\text{per } A_I \begin{cases} V_0 = \text{mmc. } 14058{,}736 \pm 0{,}967 \\ \alpha = 0{,}00002886\ (1) \end{cases}$$

$$\text{per } A_{II} \begin{cases} V_0 = \text{mmc. } 30661{,}893 \pm 0{,}804 \\ \alpha = 0{,}00002942. \end{cases}$$

Nei confronti, per l'uso dell'areometro Challenger, il saggio da cimentare era introdotto in uno dei cilindri, che ordinariamente sono forniti insieme all'istrumento medesimo, di cm. 35 di altezza e di cm. 6,7 di diametro, di vetro molto spesso. Per gli areometri Pisati il recipiente aveva cm. 12 di altezza e cm. 8 di diametro ed era di vetro molto sottile. Per la misura delle temperature ho impiegato sempre, oltre all'Alvergniat, un altro termometro, confrontato con il primo, posti col bulbo l'uno in alto l'altro in basso nel recipiente. Non ostante il lentissimo variare della temperatura del laboratorio, nel cilindro dell'areometro Challenger ho trovato sempre differenze tra le indicazioni dei termometri da 0°,03 a 0°,2 mentre che nell'altro la

(1) Vetri di così forte coefficiente di dilatazione non sono certo i più adatti per questi usi: come è mostrato dal Krümmel, è preferibile il borosilicato 59'''.

temperatura tanto in alto che in basso era la medesima. Ciò si deve attribuire principalmente al fatto che nel primo recipiente le variazioni di temperatura dell'acqua avvenivano quasi esclusivamente attraverso la superficie libera del liquido e quasi affatto attraverso le pareti del cilindro e che l'eguagliamento della temperatura degli strati superiori ed inferiori era pure lenta per l'altezza del vaso e per il poco mescolamento del liquido. Nell'altro invece attraverso la sottile parete del recipiente l'eguagliamento della temperatura tra l'esterno e l'interno era più rapida e si effettuava su tutta la superficie, ed inoltre è da notare che l'altezza era minore ed il mescolamento del liquido più frequente per il salire e scendere degli areometri e per il ricambio dei sovrappesi adoperati: tutto ciò nelle condizioni di costanza della temperatura dell'ambiente costituisce un vantaggio, che potrebbe invece costituire uno svantaggio nel caso di rapida variabilità di temperatura del laboratorio. Allora riuscirebbe preferibile il primo recipiente ed in generale bisognerebbe isolare il più possibile il cilindro in cui sono gli areometri dall'ambiente esterno a temperatura variabile o circondandolo con uno dei soliti bagni a temperatura costante, o più semplicemente, in casi non eccezionali, anche con buon risultato, secondo la mia esperienza, di un rivestimento di sostanza cattiva conduttrice del calore, come feltro.

Per ottenere il valore più attendibile della densità dei saggi cimentati, mi sono servito di un termopicnometro il cui termometro, diviso in quinti di grado, ho confrontato con il termometro Alvergniat campionato. Anche di questo picnometro ho determinato il volume a 0° C. e la dilatazione al solito modo per pesate, riempiendolo mediante aspirazione di acqua distillata bollita a varie temperature. Con esso determinava il peso specifico di ogni saggio di acqua studiato al principio e alla fine della serie di confronto con gli areometri.

Per brevità non trascrivo qui un gran numero di osservazioni che valgano a dimostrare ciò che è già noto, l'influenza che hanno sulle indicazioni degli areometri ad immersione parziale lo stato di nettezza della superficie del liquido e dell'asta dello strumento, la secchezza di questa, l'introduzione e la remozione dei termometri, e, ciò che era facilmente prevedibile, l'indipendenza da queste medesime cause di errore delle indicazioni degli areometri ad immersione totale; mi limiterò a riportare due serie più caratteristiche che servono ad illustrare le conclusioni che possono trarsi dai numerosi confronti che ho eseguiti.

Saggio N. 5.

Densità, ridotta a 0° C. (1) *determinata col picnometro.*

Prima dell'esame con gli areometri	1,028792
Dopo l'esame	1,028809
Media.	1,028800

Densità, ridotta a 0° C. *determinata con gli areometri Pisati.*

A_I Lasciati termometri immersi durante le misure con l'areometro	1,028825
Termometri estratti	1,028807
Id. id.	1,028839
Media.	1,028824
A_{II} Lasciati termometri immersi durante la misura con l'areometro	1,028814
Termometri estratti	1,028809
Id. id.	1,028802
Media.	1,028808

Densità, ridotta a 0° C. *determinata con l'areometro Challenger.*

Estratti termometri prima di far la lettura dell'areometro	1,028893
Dopo 5 minuti ripetuta lettura come sopra. .	1,028847
Estratto areometro, lavato ed asciugato con carta da filtro, fatta lettura sempre estraendo prima termometri.	1,028862
Passata sulla superficie del liquido e attorno all'asta dell'areometro carta da scrivere pulita e secca	1,028835
Nettata superficie con carta da filtro	1,028827
Media.	1,028853

Saggio N. 14.

Densità, ridotta a 0° C. *determinata col picnometro.*

Prima dell'esame con gli areometri	1,028945
Dopo l'esame.	1,028953
Media.	1,028949

(1) Le riduzioni dalla temperatura di osservazione a quella di 0° C. sono state fatte mediante le Hydrographische Tabellen di M. Knudsen.

Densità, ridotte a 0° C. *determinate con gli areometri Pisati.*

A_1	1,028940
	1,028958
	1,028957
Media	1,028952
A_2	1,028959
	1,028933
	1,028949
Media	1,028947

Densità, ridotta a 0° C. *determinata con l'areometro Challenger.*

Letture eseguite lasciando immersi i termometri.	1,029231
	1,029193
	1,029197
Media	1,029207
Letture fatte estraendo ogni volta i termometri prima di fare la lettura dell'areometro.	1,029000
	1,029053
	1,029090
Media	1 029048
Letture fatte con nettametro della superficie del liquido:	
Dopo la 1ª serie con termometri immersi, lasciando questi immersi	1,028993
Dopo la 2ª serie estratti i termometri	1,028972
» » » »	1,028995
Media	1,028988

L'esame del saggio n. 5 non depone in favore degli areometri ad immersione totale, come poteva attendersi, giacchè gli errori, cioè le differenze dei valori della densità ottenuti con questi strumenti e quello più attendibile dato dal picnometro, ci si presentano sempre del medesimo segno e, specialmente per l'A_1 non piccoli. Non depone invece sfavorevolmente per gli areometri Challenger giacchè mostra una perfetta concordanza dei valori della densità ottenuti nelle diverse condizioni sino alla quarta decimale ed errori solo nella quinta il che dipende evidentemente dall'aver usato sempre il medesimo metodo rispetto alla immersione e remozione dei termometri. Riguardo ai valori avuti per mezzo del picnometro, il riscontrarli sempre maggiori dopo l'esame con gli areometri dà indizio di una leggera concentrazione del saggio durante le osservazioni in causa di evaporazione non ostante la cura avuta di tenere sempre coperto il recipiente che lo conteneva quando non si facevano osservazioni. Questa medesima serie conferma

l'influenza delle condizioni della superficie dell'areometro e l'azione del nettamento di quella del liquido e della porzione di affioramento dell'asta, come insegna il Nansen, anche semplicemente mediante ordinaria carta da scrivere o con ben pulita carta da filtro. La diversità degli errori dipende dal diverso sviluppo che assume il menisco attorno all'asta il quale è normale, al suo massimo valore, nel caso di un perfetto bagnamento, quando la superficie dell'asta e del liquido sono perfettamente nette. Allora l'areometro scende alla sua posizione più bassa, il che riduce al minimo il valore della densità che si ottiene. Il valore perciò minimo 1,028827 osservato alle migliori condizioni dobbiamo considerarlo relativo allo sviluppo normale, completo del menisco di acqua di mare attorno all'asta dell'areometro. Anche esso però contiene un errore, giacchè tutte le densità scritte relative alle osservazioni con l'areometro Challenger, ridotte a 0° C. sono calcolate senza tener conto del peso del menisco aderente all'asta. Se ne può tener conto per mezzo dei valori della costante di capillarità dell'acqua di mare dati da Krümmel (1) per ogni temperatura e salinità. Nel nostro caso l'osservazione era stata fatta alla temperatura di 13°,76 C. e si era avuto: $d_{13.76} = \frac{161545,14}{157309,61} = 1,026927$ che ridotta a 0° C. dà appunto 1,028827. Dalle Hydrographische Tabellen si ha che a questa densità corrisponde la salinità 19,86 $^0/_{00}$, onde dalle tabelle di Krümmel ricaviamo il peso del menisco corrispondente al raggio dell'asta dell'areometro usato, essere mgr. 96,50. Aggiungendo questo al numeratore otteniamo: $d'_{13.76} = \frac{161641,64}{157309,61} = 1,027538$ che ridotta a 0° dà: 1,029565, valore che più degli altri differisce da quello del picnometro. Ciò dipende dal fatto che del menisco si è tenuto conto solo nel numeratore cioè è stato trascurato di considerarlo nella determinazione del volume a 0° C. dell'areometro. Verificati però il peso e i sovrappesi dell'areometro Challenger da me usato, ne ho voluto ripetere pure la determinazione del volume a 0° al solito modo facendo osservazioni con acqua distillata a diverse temperature e tenendo conto nel calcolo del volume alle temperature di osservazione del peso del menisco. Ho ottenuto così per volume a 0° C. (sino alla divisione superiore) mmc. 157720,753 $\pm$ 1,03, per volume dell'asta graduata mmc. 1245,320 e per coefficiente di dilatazione cubica 0,00002296 che ben concordano con quelli della verifica all'ufficio centrale metrico tenendo conto della differenza nel modo di calcolare i V_t, giacchè la differenza tra i valori del volume a 0° determinati nei due modi è mmc. 97,953 e, secondo i dati di Krümmel, il peso del menisco di acqua distillata a 0° è mgr. 98,763 corrispondente ad un volume di mmc. 98,776. Facendo uso di questi nuovi valori la den-

(1) Krümmel, Neue Beiträge zur Kenntniss der Aräometrie.

sità del saggio n. 5 con i dati della sesta osservazione risulta:

$$d''_{13.76} = \frac{161641,64}{157407,50} = 1.026899,$$

e ridotta a 0° C. 1,028797 valore il più prossimo a quello ottenuto col picnometro.

Dall'esame del saggio n. 14 viene ancora confermata la grande diversità di risultati che si ottengono con gli areometri ad immersione parziale operando in modo diverso. Ma di più viene mostrato come è del tutto illusoria la dimostrazione della fiducia da prestare ai dati areometrici basata sul calcolo dell'errore probabile ricavato dalle differenze tra i valori delle singole osservazioni e quello della loro media, giacchè se si opera sempre allo stesso modo si ottengono risultati abbastanza concordanti tra loro che tuttavia possono pure molto differire dal vero valore. Ed ancora che il metodo più sicuro per ottenere buoni risultati è di avere cura del perfetto sviluppo del menisco del liquido attorno all'asta, col rendere e mantenere netta la superficie del liquido e dell'asta, e ciò ancorchè i termometri si lascino immersi. Applicando la correzione completa come sopra ai valori minimi più attendibili, se ne ottiene come media 1,028954, ben concordante con l'indicazione fornita dal picnometro e molto poco differente da quella degli areometri ad immersione totale.

Anche solamente da questi esempi addotti si può rilevare che se gli areometri ad immersione totale vanno esenti da quelle cause di errore che producono spesso tanta diversità di risultati con gli areometri ad immersione parziale, anche questi però, usati razionalmente con le necessarie precauzioni, possono condurre a risultati ugualmente buoni e degni di fiducia.

Ma non è a credere che abbastanza facilmente e sollecitamente si riesca ad ottenere dagli areometri ad immersione totale i buoni risultati che essi possono dare: anche nell'uso di questi si presentano gravi cause di errore. Una principale è prodotta dalle bollicine di aria che rimangono aderenti ai sovrappesi e nascoste tra l'uno e l'altro di essi, che riescono quindi molto difficili ad essere scoperte e cacciate via e richiedono ad ogni modo una energica agitazione e sempre un tempo molto lungo prima di esserne completamente al sicuro. Un'altra è inerente al metodo stesso di sperimentare. Data la grande esattezza che si ha in vista di raggiungere e la grande sensibilità dell'istrumento, si presentano due vie da seguire o rendere molto grande il numero dei sovrappesi facendo questi molto poco differenti l'uno dal successivo, come nella pesiera Pisati, ovvero raggiungere il perfetto equilibrio mediante variazioni di temperatura del liquido come propone Nansen. Ma il primo metodo richiede un tempo lunghissimo per la prova dei tanti pezzi, tanto poco differenti tra loro, l'espulsione delle bollicine di aria, per la cura necessaria all'immediato nettamento dei pezzi cambiati e per di più

durante e per queste lunghe operazioni possono avvenire cambiamenti di temperatura tali che si sia obbligati a tornare nuovamente indietro a riprovare pezzi prima rifiutati. L'altro metodo, oltre a richiedere anche esso non breve tempo, porta agli errori, tanto lamentati, derivanti dalle variazioni di temperatura del liquido. Ne segue che, per ottenere con un areometro ad immersione totale risultati dei quali si possa fidarsi, occorre tranquillità e tempo grandissimo, tempo per una sola determinazione molto maggiore di quello che si richiede per fare con un discreto areometro ad immersione parziale anche dieci buone misure dalle quali si possa ricavare un risultato che raggiunga l'esattezza richiesta. Nell'uso quindi corrente di bordo e delle stazioni marine ordinarie di osservazione è da attendersi molto più facilmente il raggiungimento sicuro delle condizioni per buone misure con areometri ad immersione parziale che con areometri ad immersione totale. Nella pratica sono quindi preferibili i primi ai secondi.

È evidente senza altro che bisognerà in ogni modo mettersi nelle migliori possibili condizioni: riconosciute cioè quali sono le cause che producono errori col tipo di areometro scelto, si dovrà cercare di evitarle per quanto si può. E poichè la causa principale di errore sta appunto nelle variazioni dell'azione capillare attorno all'asta, si dovrà far sì che queste siano le minime possibili. A tale scopo conviene fare di platino, come suggeriva Nansen, l'asta dell'areometro. Se essa ricoperta di nero di platino, prima di usare l'istrumento, viene bollita con acqua distillata e quindi riscaldata al rosso, si può essere sicuri che è bene netta e bagnata perfettamente dal liquido, onde mantenendo pure netta la superficie di questo, potrà ritenersi eliminata la principale causa di errore, tanto più che essendo di platino l'asta potrà farsene il diametro minore di 1 mm. Per le ragioni innanzi esposte l'areometro dovrà seguitare ad essere ad immersione parziale e quindi l'asta dovrà essere graduata, ma la sua lunghezza potrà ridursi a 5 cm. usando per l'intero intervallo di variabilità della densità dell'acqua di mare, senza che ne derivi alcuna difficoltà pratica, tre istrumenti, uno per le minori, uno per le medie ed uno per le maggiori densità.

Date le dimensioni dell'asta si potrà anche notevolmente ridurre il volume del corpo dell'areometro senza che esso venga a perdere in sensibilità, per il che saranno meno sensibili gli errori derivanti da possibili variazioni di volume e di dilatazione dello strumento, oltrechè ne risulterà l'altro vantaggio di poter rendere minori le dimensioni del recipiente in cui si deve sperimentare, onde saranno evitate in gran parte le differenze di temparatura tra le diverse parti del saggio studiato oltre a poter fare più piccole le bottiglie per attingere i saggi. I sovrappesi da collocare nel piattello dell'istrumento, dovranno essere scelti abbastanza poco differenti l'uno dall'altro in modo che con la sostituzione di uno al successivo si ottengano posizioni di equilibrio sull'asta distanti circa 1 cm. Si potrà allora seguire

nello sperimentare il metodo del Buchanan, migliorato (1), determinando mediante esperienze preliminari i punti di affioramento a diverse temperature, con carichi diversi, nell'acqua distillata.

Solo facendo uso di questi areometri e di questi metodi di misura si potranno ottenere, anche nelle condizioni più sfavorevoli, valori della densità dell'acqua di mare meritevoli di fiducia sino alla quinta decimale.

Geografia fisica. — *Teoria elàstica delle dislocazioni tectoniche.* Nota di L. De Marchi, presentata dal Corrisp. T. Levi-Civita.

Geografia fisica. — II. *Applicazioni geologiche della Teoria elastica delle dislocazioni tectoniche.* Nota di Luigi De Marchi, presentata dal Corrispondente T. Levi-Civita.

Chimica. — *Sull'ossidazione dei composti cerosi a cerici.* — *Sull'idrato cerico.* — *Sul joduro rameoso.* Note di G. A. Barbieri, presentate dal Socio G. Ciamician.

Le Note precedenti saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

Chimica. — *Sopra un cobaltito cobaltoso-potassico* (2). Nota di I. Bellucci e F. Dominici, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

Nel 1832 M. Becquerel (3), riscaldando alla temperatura del rosso, in contatto dell'aria atmosferica, un ossido di cobalto con eccesso di idrato potassico, osservò che si formavano. in seno alla massa fusa dell'alcali, delle laminette cristalline nere, lucenti, che egli senza analizzare ritenne dovute ad un ossido di cobalto.

Parecchi anni più tardi, nel 1856, Schwarzenberg (4) riprese lo studio di questo supposto ossido cristallizzato del cobalto, riscaldando fortemente in crogiuolo di argento un ossido od anche il carbonato di cobalto insieme ad un eccesso di potassa. Dopo raffreddamento, trattando con acqua la massa

(1) Buchanan, Comptes rendus de l'Academie de France, Juin, 1893, pag. 1321: *Report of the sixth International geographical Congres held in London,* 1895.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

(3) Annal. de chim. et phys. [2] *51,* 101.

(4) Liebig's Annalen *97,* 211.

alcalina, Schwarzenberg isolò le suddette laminette cristalline nere lucenti e trovò che queste non erano magnetiche, erano insolubili in acqua, solubili in acido cloridrico concentrato con forte sviluppo di cloro e contenevano oltre cobalto, ossigeno ed acqua anche delle quantità notevoli di potassa che le acque di lavaggio riuscivano ad asportare soltanto dopo arroventamento del composto. In base alle sue analisi egli assegnò a questo prodotto cristallino, seccato a 100°, la formola:

$$3Co^3O^5, K^2O, 3H^2O.$$

Nello stesso anno Pebal (1) tornò a ripreparare questo composto cobaltico, secondo le indicazioni allora dettate da Schwarzenberg, nell'intento di stabilirvi con analisi più rigorose il vero rapporto fra il cobalto e l'ossigeno. Anche il Pebal, come lo Schwarzenberg, ottenne dei prodotti cristallini contenenti sempre notevoli quantità di argento, derivanti dall'attacco del crogiuolo in cui si era eseguita la fusione. Queste impurezze di argento (fino al 2,53 di Ag % di sostanza) turbarono naturalmente i risultati analitici del Pebal; tuttavia, eseguendo numerose determinazioni del rapporto $\frac{Co}{O}$, egli non potè che confermare il grado di ossidazione Co^3O^5, già ammesso dallo Schwarzenberg, ed in definitiva concluse per la formola:

$$2Co^3O^5, K^2O$$

la quale differisce, come vedesi, da quella precedente di Schwarzenberg per un maggior contenuto in potassa e per l'assenza dell'acqua.

Subito dopo queste ricerche del Pebal è comparsa sullo stesso argomento una Memoria di W. Mayer (2) il quale ha eseguito in proposito una serie numerosa e svariata di esperienze, sia per quel che riguarda la durata, le modalità tecniche della fusione, i lavaggi dei prodotti ottenuti, sia per i tentativi riusciti vani onde elevare ancor più in alto il grado di ossidazione del cobalto, col mescolare alla potassa fondente alcune sostanze ossidanti (ClO^3K, NO^3K). Il Mayer ha così ottenuto dalle singole fusioni dei prodotti di composizione molto svariata, contenenti sempre impurezze di argento derivanti dal crogiuolo, e per quanto i suoi risultati analitici fossero molto disparati, ha tuttavia ritenuto che al composto in questione spettasse come più probabile la formola già stabilita dallo Schwarzenberg:

$$3Co^3O^5, K^2O, 3H^2O$$

in discordanza, come vedesi, con quella data dal Pebal.

Dopo queste ricerche del Mayer nessun'altra Memoria, a quanto noi sappiamo, è comparsa su tale argomento e la formola $3Co^3O^5, K^2O, 3H^2O$,

(1) Liebig's Annalen *100*, 257.
(2) Liebig's Annalen *101*, 266.

data da Schwarzenberg e poi confermata dal Mayer, è quella che rinviensi a tutt'oggi nei trattati a rappresentare questo composto cobaltico, essendo stata posta in disparte e con sufficiente ragione la formola di Pebal: $2Co^3 O^5, K^2 O$.

Esaminando le tre Memorie pubblicate dagli AA. ora menzionati, si scorge però facilmente come questi sieno incorsi in gravi difetti specialmente per quel che riguarda l'isolamento del composto cristallino dalla massa dell'alcali ed i relativi lavaggi. Onde se ne trae la convinzione che essi abbiano analizzato composti di una stabilità transitoria, in via di progrediente alterazione, non rappresentanti affatto il composto originale quale formasi in seno alla potassa fusa.

Al grande interesse che in linea generale presenta lo studio delle forme superiori di ossidazione di un qualsiasi elemento si aggiunge nel caso speciale del composto cobaltico di cui ci occupiamo, derivante certamente da un ossido superiore, l'importanza relativamente maggiore che offre ognora l'estendere le conoscenze intorno ai gradi più elevati di ossidazione del cobalto, in relazione con la nuova e disdicevole posizione che oggigiorno si è costretti ad assegnare a questo metallo nella classificazione periodica degli elementi.

Sotto questo punto di vista appariva perciò interessante l'iniziare delle nuove ricerche sul composto cobaltico sù mentovato, cercando di evitare gli inconvenienti nei quali, a parer nostro, sono incorsi gli antichi sperimentatori, in vista anche della circostanza molto favorevole che il materiale di studio si presenta in questo caso con un magnifico aspetto di sottilissime e ben sviluppate laminette cristalline.

È appunto su tale indirizzo che noi abbiamo compiuto delle ricerche, i cui risultati esponiamo qui sotto nella Nota presente.

Diversi erano gli inconvenienti da evitare nella preparazione e nell'isolamento del composto cobaltico di cui ci occupiamo.

Anzitutto, come si è detto, gli sperimentatori sopra citati hanno ottenuto costantemente dei prodotti impuri di notevoli quantità di argento, derivanti dall'attacco del crogiuolo per opera della potassa fusa, e noi, ripetendo eguali fusioni in crogiuolo di argento, non abbiamo potuto che confermare questo grave inconveniente. Ai crogiuoli di argento noi abbiamo sostituito dei crogiuoli di nichel, i quali si sono prestati molto meglio allo scopo e nelle condizioni in cui si effettuavano le nostre fusioni, come diremo più oltre, non venivano sensibilmente attaccati dall'alcali.

In secondo luogo un altro ed ancora più grave difetto si rinviene nel modo con cui gli AA. suddetti, dopo eseguita la fusione, hanno isolato il composto cristallino disseminato nella massa raffreddata dell'alcali. Ognuno di essi infatti ha senz'altro trattato con acqua il contenuto del crogiuolo, se-

parando facilmente, con ripetute levigazioni e decantazioni, il prodotto cristallino dalle impurezze amorfe, più leggere. A tal punto però sorgono concordi le loro osservazioni sulla grandissima difficoltà di asportare con i lavaggi tutto l'alcali dalle laminette cristalline così isolate.

Schwarzenberg asserisce infatti che la potassa non viene asportata dal composto nemmeno con l'acido cloridrico diluito e freddo ed è necessario un preventivo e forte arroventamento del composto stesso per sottrarre con acqua tutto l'alcali.

Pebal ha eseguito accurate decantazioni con acqua, ma non precisa affatto fino a qual punto abbia spinto i lavaggi dei prodotti cristallini da lui analizzati.

Mayer infine si è soffermato più degli altri intorno alle modalità dei lavaggi, che egli ha eseguito:

1° con acqua a temperatura ordinaria fino a scomparsa di reazione alcalina nel filtrato. (Ha ottenuto in tal modo prodotti contenenti nei singoli casi dal 7,7 al 12,13 % di K^2O);

2° per ebollizione più o meno prolungata in seno all'acqua. (Id. id. dal 6,77 al 9,22 % di K^2O);

3° prima con acqua e poi con acido nitrico di diverse diluizioni, a freddo od a caldo. (Id. id. dal 2,02 al 5,06 % di K^2O).

Dalle percentuali ora riportate ben vedesi adunque come vari il contenuto in potassa da parte del composto cobaltico a seconda della natura e dell'intensità dei lavaggi. Lo stesso Mayer ha poi osservato che lavando con acqua non è possibile sottrarre tutto l'alcali al composto: giunge un momento in cui il filtrato non ha più reazione alcalina, ma lasciando le laminette cristalline per qualche tempo in contatto con l'acqua, o bollendole in seno all'acqua, questa assume nuovamente forte reazione alcalina, fenomeno che si rinnova per un tempo molto lungo anche cambiando spessissimo l'acqua. Per la qual cosa egli così conclude: « Diess ist ein Beweis, mit welch' ausserordentlicher Affinität die letzten Procente des Alkali's zurückgehalten werden. Und doch wird es auf der ardern Seite kaum möglich sein, eine Verbindung von Co^3O^5 mit Alkalien in nicht wechselnden Mengenverhältnissen herzustellen, weil dieselbe durch Wasser eine fortschreitende Zersetzung erleidet ». Malgrado ciò il Mayer non ha però esitato ad analizzare prodotti nei quali il contenuto di alcali era casualmente più o meno elevato a seconda dei diversi lavaggi.

Dall'insieme di queste osservazioni appare troppo evidente come si tratti nel caso in questione di un fenomeno di idrolisi a cui va incontro il composto cobalti-potassico. Trovansi allora giustificati, in base alla diversa intensità e durata dei lavaggi, i due tipi di formole:

$3Co^3O^5, K^2O, 3H^2O$	(Schwarzen.; Mayer)
$2Co^3O^5, K^2O$	(Pebal)

(per la prima delle quali si ha un rapporto 9Co : 2K, per la seconda 6Co : 2K), ed il processo idrolitico risulta ognor più manifesto osservando le percentuali di K^2O e di H^2O, trovate nelle analisi dai tre AA. citati, dalle quali emerge che quanto più sono elevate quelle della potassa tanto minori sono quelle dell'acqua e viceversa.

Appare altresì più che probabile come insieme alla perdita di potassa si sia verificato durante gli stessi lavaggi anche una perdita di ossigeno (come infatti in taluni casi è stato osservato dal Mayer), data la stabilità limitata dell'ossido cobaltico posto in libertà dal processo idrolitico. In conseguenza di che sorge logicamente il dubbio che il grado di ossidazione Co^3O^5, concordemente ammesso dagli AA. menzionati, ed intorno al quale oscillano un po' troppo i risultati analitici ottenuti da questi, non sia quello in realtà posseduto dal composto, quale si origina in seno alla potassa fusa. Una grande conferma trova invero quest'ultimo dubbio qualora si esaminino i seguenti rapporti *massimi* $\frac{Co}{O}$ (ponendo $Co = 10$) trovati in alcuni dei prodotti analizzati dagli AA. suddetti:

	Schwarzen.	Pebal	Mayer	Calcol. per Co^3O^5
$\frac{Co}{O}$	$\frac{10}{17.00}$	$\frac{10}{16.87}$	$\frac{10}{16.64}$	$\frac{10}{16.66}$

rapporti che parlano evidentemente in favore di un grado di ossidazione iniziale superiore al Co^3O^5, non essendo in alcun modo spiegabile un contenuto di ossigeno *superiore* al calcolato in prodotti simili sottoposti a lunghi ed intensi lavaggi. Vedasi infatti come lo Schwarzenberg ed il Pebal che eseguirono i lavaggi soltanto con acqua a temperatura ordinaria, ebbero nei loro prodotti una perdita minore di ossigeno (la media dei rapporti $\frac{Co}{O}$ è per *tutti* i prodotti analizzati da Schwarzenberg eguale a $\frac{10}{16.95}$, superiore cioè al rapporto Co^3O^5), mentre il Mayer ebbe nei suoi prodotti una perdita di ossigeno maggiore, poichè il composto in cui egli ha trovato il massimo contenuto di ossigeno $\left(\frac{10}{16.64}\right)$ era stato lavato *per ebollizione prolungata in seno all'acqua.*

Oltremodo dannosa, per quello che si è detto, appare adunque l'influenza dei lavaggi acquosi sopra il composto cobaltico di cui ci occupiamo e tale da doversi con ogni cura evitare da chi avesse voluto come noi intraprendere delle nuove ricerche in proposito.

Ricorderemo infine come anche in un altro difetto, parimenti grave, sieno incorsi i chimici menzionati per ciò che riguarda l'essicamento delle laminette cristalline, dopo effettuati i lavaggi, essicamento da essi compiuto per

riscaldamento *all'aria*, alla temperatura di 100° o 130°. Per la qual cosa, trattandosi di un composto a base alcalina e di un acido debolissimo, è inutile soffermarsi sull'azione esercitata in tal modo dall'anidride carbonica atmosferica.

Noi abbiamo eseguito numerosi tentativi nell'intento di evitare tutti questi inconvenienti e nella speranza di poter isolare il vero composto originario, quale si forma in seno alla potassa fusa, in uno stato tale di purezza da poterlo sottoporre all'analisi. Crediamo pertanto di avere ben raggiunto il nostro scopo operando nel modo che ora verremo dettagliatamente indicando.

In un crogiuolo di nichel di media grandezza (diametro superiore 4-5 cm) si pone dell'idrato potassico, puro, in piccoli pezzi, ed alternativamente a strati una certa quantità di carbonato cobaltoso, o di qualunque ossido cobaltoso o cobaltico, in modo che il primo sia in forte eccesso (circa 10 volte il peso del composto cobaltoso) ed il crogiuolo risulti quasi completamente pieno. Si pone quindi il crogiuolo sulla fiamma diretta di un buon becco Bunsen, riscaldando dapprincipio cautamente finchè tutto l'alcali è entrato in fusione tranquilla. È preferibile mantenere scoperto il crogiuolo per tutta la durata della fusione, può però applicarvisi il coperchio qualora l'alcali fuso risalisse troppo lungo i bordi del crogiuolo, sollevandolo spesso e per qualche minuto in modo che la massa in fusione trovisi frequentemente a contatto con l'aria libera. L'alcali appena fuso assume subito una colorazione nera, dovuta alla perossidazione del composto cobaltoso, e dopo breve tempo vedonsi già nuotare alla sua superficie dei numerosi cristallini neri, vivamente lucenti. Si sospende il riscaldamento dopo circa tre ore; una maggior durata della fusione, purchè permanga la stessa temperatura, non porta a risultati dissimili. Il crogiuolo si pone a raffreddare completamente nel vuoto secco e si immerge quindi con tutta la massa interna entro un becher alto e stretto, contenente 200-300 cmc. di soluzione acquosa di idrato potassico al 12 %, mantenuta all'esterno molto ben raffreddata con ghiaccio.

Il distacco e la soluzione della massa interna del crogiuolo procede lenta in tali condizioni e va accelerata strofinando con una bacchetta di vetro; tuttavia in fondo al becher vanno subito a deporsi copiosamente delle belle laminette lucenti, di un grigio-acciaio, mentre al disopra, sospeso in gran parte nella soluzione alcalina, rimane del materiale amorfo, grigio-nerastro. Allorchè, dopo aver rinnovato per decantazione la soluzione alcalina fredda, si è provocato il distacco completo della massa interna del crogiuolo, togliendo questo, riesce facile, cambiando frequentemente la soluzione raffreddata della potassa, di asportare con opportune decantazioni tutta la massa amorfa dalle laminette cristalline più pesanti, in modo da ottenere quest'ultime di aspetto ben uniforme e la soluzione sovrastante perfettamente limpida.

Durante tutte queste decantazioni, da eseguirsi più rapidamente che è

possibile e sempre con la soluzione alcalina ben fredda, va naturalmente perduto un po' di prodotto cristallizzato, specialmente quello in laminette piccolissime le quali stentano a deporsi; rimane tuttavia da ogni fusione una notevole quantità di laminette cristalline, ben sviluppate, in mezzo alle quali è molto facile scorgere la presenza di qualsiasi impurezza allo stato amorfo. Filtrando alla pompa esse vengono rapidamente raccolte sopra un filtro di carta, lavate ripetute volte con alcool etilico e poste quindi a seccare, sopra allo stesso filtro disteso, nel vuoto sopra anidride fosforica.

I vari prodotti da noi ottenuti e purificati nel modo ora descritto, osservati con ingrandimento, sono apparsi tutti completamente uniformi nel loro magnifico aspetto di laminette leggere, sottilissime, (talune delle quali a perfetto contorno esagonale), non trasparenti, di una viva lucentezza grigio-acciaio.

Tali laminette cristalline rimangono apparentemente inalterate in seno all'acqua, alla quale però comunicano subito una forte reazione alcalina per l'idrolisi che vi subiscono; si sciolgono nell'acido cloridrico concentrato e caldo con notevole sviluppo di cloro, dando una soluzione di cloruro di cobalto e di cloruro di potassio. Non contengono quantità apprezzabili di nichel (1); scaldate fortemente entro una canna di vetro, in corrente di aria secca, non svolgono che tracce minime di acqua; sono esenti di carbonati. Le determinazioni analitiche quantitative dei tre componenti (cobalto, ossigeno, potassio), eseguite con i metodi recentemente indicati da uno di noi per l'analisi di un nichelito alcalino (2), ed effettuate sui prodotti seguenti, provenienti da diverse preparazioni, fornirono i risultati qui sotto esposti:

	Trovato				Calcol. per $Co^4 O^8 K^2$
	I	II	III	IV	
Co	53.41	52.85	52.97	—	53.36
O att	10.47	10.28	10.40	10.33	10.85
K	17.12	17.00	17.27	—	17.70
$\frac{Co}{O}$	$\frac{10}{17.22}$	$\frac{10}{17.17}$	$\frac{10}{17.23}$	—	$\frac{10}{17.50}$
$\frac{Co}{K}$	$\frac{2}{0.96}$	$\frac{2}{0.97}$	$\frac{2}{0.98}$	—	$\frac{2}{1}$

(1) Un crogiuolo di nichel in cui abbiamo effettuato circa dieci fusioni, nelle condizioni descritte, mantiene la superficie interna ancora del tutto uniforme; soltanto elevando di molto la temperatura, nel qual caso si ha copiosa formazione di perossido alcalino, l'attacco del crogiuolo si rende abbastanza sensibile. Col metodo di Liebig, opportunamente modificato, e basato sulla diversa stabilità dei cianuri complessi di Ni e di Co, si constatò la presenza di quantità minime di nichel solo partendo da forti quantità del composto cobaltico.

(2) Bellucci e Rubegni, questi Rendic., vol. XV, serie 5ª, pag. 778.

Da questi risultati, come vedesi, si deducono i rapporti atomici:

$$4Co : 3O\,att. : 2K$$

e le percentuali trovate concordano con la formola $Co^4 O^8 K^2$ che deriva da tali rapporti e che spetta quindi al composto analizzato.

La grande concordanza nei rapporti $\frac{Co}{K}$ da noi sempre riscontrata in ogni prodotto analizzato, come del resto l'assenza dell'acqua, sta non solo ad indicare che nelle nostre condizioni di fusione formasi costantemente lo stesso prodotto, ma anche nel modo più evidente che l'isolamento di questo, come è stato da noi effettuato, non ha portato ad alcuna azione idrolitica apprezzabile.

Alla formola:

$$3Co^3 O^5 , K^2 O , 3H^2 O \quad \text{ossia} \quad Co^9 O^{16} K^2 , 3H^2 O$$

da Schwarzenberg e Mayer assegnata al composto in questione, noi sostituiamo perciò la formola $Co^4 O^8 K^2$, nè crediamo, per tutto il complesso dei fatti, che il composto cobaltico ottenuto dagli AA. su menzionati sia stato originariamente diverso dal nostro, come del resto potrebbe spiegarsi con una diversa temperatura alla quale fossero state spinte le singole fusioni. È in verità ben grande l'influenza di una temperatura più o meno elevata, allorchè si eseguiscono simili fusioni: con una temperatura troppo elevata si arriva in molti casi a distruggere quei composti perossidati che si sono prodotti a temperature inferiori. I tre AA. ricordati hanno però generalmente spinto il riscaldamento fino alla temperatura a cui la potassa comincia a volatilizzare ed anzi Schwarzenberg raccomanda di non proseguire tanto a lungo la fusione, in modo che trattando poi la massa fusa con acqua si abbia soltanto un piccolo sviluppo di ossigeno, vale a dire che la potassa non si sia che in piccola parte perossidata. Sono queste appunto le condizioni che portano al miglior rendimento in prodotto cristallino, e nelle quali sono state eseguite anche le nostre fusioni, per cui una diversità nella temperatura raggiunta durante la fusione non può spiegare i differenti risultati da noi ottenuti.

La differenza fra l'antica formola $Co^9 O^{16} K^2 , 3H^2 O$ e la nostra $Co^4 O^8 K^2$ (ossia $Co^8 O^{16} K^4$) trae unicamente origine dall'idrolisi che hanno subìto i prodotti analizzati per il passato, a differenza di quelli da noi presi in esame. Basta infatti osservare che dal rapporto $9Co : 2K$ della vecchia formola noi siamo passati a quello $8Co : 4K$ e dal grado di ossidazione $Co^3 O^5$ a quello più elevato $Co^4 O^7$, trovando in quest'ultimo fatto una conferma sperimentale il dubbio da noi sopra avanzato, che cioè durante l'idrolisi il composto originario fosse andato incontro anche ad una perdita di ossigeno.

La nostra formola $Co^4 O^8 K^2$, allo stato attuale delle conoscenze sugli ossidi del cobalto, può nel miglior modo essere così interpretata:

$$Co^4 O^7, K^2 O \longrightarrow 3Co O^2, Co O, K^2 O$$

corrispondentemente cioè alla costituzione di un cobaltito cobaltoso-potassico, derivante dal biossido $Co O^2$. È già noto a tal proposito come questo biossido, intorno alla cui esistenza non può oggidì permanere alcun dubbio, sia capace di esplicare in taluni casi, finora molto limitati, la funzione di un debole acido. Si conoscono infatti i cobaltiti di bario e di magnesio preparati a temperature elevate dal Rousseau (1) e dal Dufeau (2) e corrispondenti alle formole

$Co O^2, Ba O$ $\qquad$ $Co O^2, Mg O$

$2Co O^2, Ba O$

a lato dei quali viene a porsi il nostro cobaltito $3Co O^2, Co O, K^2 O$, a base mista cobaltoso-potassica.

Trattasi anche nel nostro caso di un fenomeno di equilibrio tra le varie forme di ossidazione del cobalto, in funzione soprattutto della temperatura, del quale fatto, pur rimanendo sempre nel campo di questo metallo, ci dà un esempio ben netto la stabilità considerevole dell'ossido salino $Co^3 O^4$, al quale convergono, scaldati all'aria entro limiti molto estesi di temperatura, sia le forme inferiori $Co O$ che quelle superiori $Co^2 O^3$ e $Co O^2$.

Molto recentemente Hofmann ed Hiendlmaier (3), introducendo dell'ossido $Co O$ entro una massa fusa di perossido di potassio, hanno ottenuto un prodotto cristallizzato in lamine esagonali splendenti, il quale con tutta probabilità doveva essere identico a quello da noi descritto in questa Nota. Senonchè questi AA. hanno subito sottoposto il loro prodotto cristallizzato a lunghi lavaggi con acqua e quindi ad una digestione per parecchie ore con acido solforico al 10 %, ottenendo così un composto completamente esente di alcali, corrispondente alla formola $2Co O^2, Co O, 2H^2 O$, la quale, per quanto evidentemente non rappresenti che un prodotto di idrolisi, ci mostra un altro tipo di cobaltito cobaltoso ed un altro esempio di equilibrio fra le forme cobaltiche e le cobaltose.

Il cobaltito $3Co O^2, Co O, K^2 O$ appena posto in contatto con acqua, anche a temperatura ordinaria, si idrolizza subito, comunicando all'acqua stessa una forte reazione alcalina. Bollendolo lungamente in seno all'acqua, od anche per lunghi lavaggi proseguiti in Soxhlet, esso trattiene sempre delle quantità molto variabili, ma sempre notevoli, di alcali, nel mentre diminuisce il suo contenuto di ossigeno. Troviamo inutile riferire i risultati analitici

(1) Compt. Rend., *109*, 64 (1889).
(2) Compt. Rend., *123*, 239 (1896).
(3) Berichte, *39*, 3184 (1906).

ottenuti nelle lunghe prove da noi eseguite in proposito; ricorderemo solo che siamo riusciti a togliere completamente l'alcali a questo cobaltito, senza che passassero in soluzione tracce di cobalto, mantenendolo per parecchie ore su b. m. bollente con una soluzione di acido nitrico al 2 %, agitando e rinnovando spesso quest'ultima. Si ha così un prodotto che ridotto in corrente di idrogeno non presenta reazione alcalina e che seccato in stufa a 100° ci ha dato ripetutamente risultati analitici perfettamente concordanti con la formola $Co^2 O^3, 2H^2 O$ (1).

Si giunge cioè in tal modo ad un idrato di sesquiossido di cobalto, purissimo, cristallizzato, come finora non era stato ottenuto, in magnifiche laminette dello stesso aspetto di quelle del cobaltito da cui derivano, verificandosi un fenomeno del tutto analogo a quello che si presenta nell'idrolisi di alcuni nicheliti (2), ove parimenti si ha una sostituzione di molecole di $H^2 O$ a molecole di $K^2 O$.

Per tutto quello che abbiamo sopra esposto concludiamo che alle laminette cristalline splendenti, osservate da Becquerel fin dal 1832, che si formano fondendo a contatto dell'aria un ossido od il carbonato cobaltoso con eccesso di potassa (nelle condizioni sopra citate, le migliori per la produzione del composto), spetta la formola $Co^4 O^8 K^2$ la quale può nel miglior modo interpretarsi come quella di un cobaltito cobaltoso $3Co O^2, Co O, K^2 O$. Va perciò ritenuta erronea l'antica formola $3Co^3 O^5, K^2 O, 3H^2 O$, ammessa finora per tale composto, non rappresentando essa che uno dei tanti prodotti a cui può dare origine il cobaltito $Co^4 O^8 K^2$, durante il suo processo di idrolisi.

Chimica. — *Sui prodotti di addizione dei derivati del trinitrobenzolo con alcune sostanze aromatiche azotate.* Nota III di B. Ciusa e C. Agostinelli, presentata dal Socio G. Ciamician.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(1) Notevole è l'elevato contenuto di due molecole di acqua che mantiene questo idrato cristallizzato, seccato a 100°. Hüttner (Zeitsch. f. Anorg. *27*, 101), nei suoi estesi studi sugli ossidi del cobalto, ha invece trovato che seccando su acido solforico un idrato di $Co^2 O^3$ amorfo, si arriva al grado inferiore di idratazione $2 Co^2 O^3, 3H^2 O$. Si ha in ciò un bell'esempio della diversa tensione che posseggono le molecole di acqua a seconda che appartengono ad idrati amorfi o ad idrati cristallizzati.

(2) Hofmann e Hiendlmaier (loc. cit.).

Chimica. — *Determinazione volumetrica del titanio* [1]. Nota di Gino Gallo, presentata dal Socio E. Paternò.

Il titanio è uno degli elementi che entrano nella composizione dei metalli e dei minerali, più difficile ad esser dosato con esattezza [2]. La sua separazione dalla silice, dall'ossido di ferro, dall'allumina, dalla zirconia ecc. richiede una serie di operazioni lunghe e delicate, senza raggiunger spesso lo scopo desiderato di pesare l'anidride titanica allo stato puro.

Il primo processo volumetrico di determinazione del titanio fu proposto fin dal 1864 dal Pisani [3], processo il quale si fonda sulla riduzione della soluzione cloridrica di titanio con zinco, e successiva riossidazione con permanganato potassico. Ora questo metodo non ha ricevuto applicazioni; in primo luogo perchè operando in soluzione cloridrica il permanganato potassico viene in parte decomposto, e si hanno quindi dei valori superiori al vero; in secondo luogo perchè in presenza di ferro, come comunemente avviene, si ha la riduzione contemporanea di ferro e titanio, e quindi non si rende possibile la determinazione di questo ultimo. Vero è che a questo proposito Wells et Mitschell [4] propongono di ridurre in una porzione il solo ferro con acido solfidrico che non riduce i sali di titanio, e nell'altra il ferro ed il titanio con zinco e dosando in tutti e due i casi con permanganato potassico. Però anche questo metodo non si è conservato, in quanto che non si hanno risultati concordanti, quando non siano osservate tutte quelle condizioni sperimentali, di cui avremo occasione di parlare fra poco.

Il migliore metodo conosciuto per dosare piccole quantità di titanio, consiste nel processo colorimetrico all'acqua ossigenata proposto dal Wells e Weller [5].

La colorazione gialla che forma l'acqua ossigenata nella soluzione nitrica o solforica di acido titanico, permette di svelare 1 parte di titanio in un milione di parti di acqua. Però se sono presenti il molibdeno, il vanadio, ed il cromo i risultati sono molto incerti, e molto discutibili, data la colorazione che questi corpi danno pure con acqua ossigenata.

La colorazione è parimenti influenzata dalla presenza di acido fluori-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica applicata della R. Scuola per gli Ingegneri di Roma.

(2) Percy-Fuel, p. 121.

(3) Pisani, Comp. Rend., *59*, 298, 1864.

(4) Journ. Americ. Chem. Society, 17, p. 878.

(5) Iron, 28, 87, 1886. Zeits. für analyt. Chem., 23, 410. Chem. Zeit., 1885, n. 78 (Gook).

drico, per cui l'acqua ossigenata non deve contenere questo acido come impurezza. Infine allorquando, come avviene quasi sempre, è necessaria la fusione della sostanza da analizzare con bisolfato potassico, è possibile che si abbia la formazione di acido metatitanico, il quale non dà alcuna colorazione col perossido di idrogeno.

Avendo io avuto l'occasione di dover determinare il titanio in alcuni acciaj ed in alcune bauxiti, pensai se si potesse utilizzare la nota azione riducente che i sali di sesquiossido di titanio esercitano sopra i sali ferrici, per dosare il titanio stesso, riducendolo con zinco metallico alla forma Ti_2O_3, e dosandolo poi con sale ferrico in presenza di solfocianuro potassico come indicatore. Senonchè quando ho potuto accertare che la reazione procedeva quantitativamente, nel raccogliere la bibliografia sull'argomento, trovai che i sig. Knecht e Hilbert (1) nel 1903 avevano studiato l'azione riducente del tricloruro di titanio sopra i sali ferrici e sopra diversi composti organici azotati, e proponevano quindi una soluzione titolata di tricloruro di titanio per dosare volumetricamente i sali ferrici e altri composti organici, accennando infine che il metodo poteva impiegarsi anche reciprocamente per il dosamento del titanio. Siccome però essi estendono in particolare il loro studio sui composti organici, e non fanno che accennare alla possibilità di determinare volumetricamente il titanio coi sali ferrici, io credetti allora necessario di studiare le condizioni opportune onde ottenere dei risultati esatti, e nello stesso tempo di verificare, ciò che non fecero affatto i sigg. Knecht e Hilbert, se si potesse in questo modo determinare quantitativamente il titanio, anche in miscugli di titanio con ferro, alluminio, zirconio ecc.

Da una numerosa serie di esperienze, ho potuto dedurre quanto segue:

La riduzione dell'acido titanico e dei suoi sali con zinco metallico arriva solo fino al sesquiossido Ti_2O_3.

La riduzione dell'acido titanico e metatitanico, con zinco metallico, avviene meglio in soluzione solforica, e se la concentrazione dell'acido rende più rapida la riduzione, è preferibile però l'impiego di una soluzione debolmente acida, perchè il sale ridotto in tali condizioni risulta più stabile. In media s'impiegano 10 cc. di H_2SO_4 (D. 1.3) per ogni 100 cc. di soluzione.

La riduzione deve esser fatta a freddo, mantenendo il liquido ad una temperatura non superiore ai 10°, in recipiente pieno di anidride carbonica, e chiuso con valvola Bunsen, per evitare la facile ossidabilità del sale di titanio; si deve far agire lo zinco un po' alla volta ed in modo continuo; in queste condizioni la riduzione è completa solo dopo cinque ore, ad ogni modo è più sicuro prolungarla, per circa dodici ore, specialmente in presenza

(1) Knecht et Hilbert, Ber. Deuts. chem. Gesell., 36, 166 e 37. Impiego del tricloruro di Titanio come riducente nell'analisi volumetrica.

di ferro nel qual caso la riduzione è più lenta; il liquido in tal modo acquista una colorazione ametista, più o meno intensa, a seconda della quantità di titanio presente.

Per procedere alla titolazione si filtra il liquido per lana di vetro entro un recipiente in cui si fa gorgogliare una corrente di anidride carbonica, si lava due o tre volte il filtro con acqua bollita, fredda, e satura di anidride carbonica, quindi si aggiungono 3 cc. di una soluzione *satura* di solfocianuro potassico (in quanto che in soluzione troppo diluita il sofocianuro di ferro è dissociato, e non si vede cómparire subito la colorazione rossa del sale ferrico) e quindi si fa agire a freddo una soluzione titolata di allume ferrico, che deve essere del tutto esente da sale ferroso (ciò che si può rendere manifesto verificando se un certo volume della soluzione scolora alcune goccie di soluzione $\frac{N}{100}$ di permanganato potassico, ed in caso affermativo, si ossida il sale ferroso con qualche goccia di acqua di cloro). Quando la colorazione violetta del titanio va diventando meno intensa, si fa agire a goccia a goccia la soluzione di sale ferrico, fino a colorazione rosea permanente. La reazione che avviene è la seguente:

$$Ti_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3 = 2\,Ti(SO_4)_2 + 2\,Fe\,SO_4$$

da cui si deduce che 1 cc. di soluzione $\frac{N}{100}$ di allume ferrico, contenente gr. 0.00056 di ferro, corrisponde a gr. 0.00048 di titanio.

Nel caso più comune di presenza contemporanea di ferro, il liquido ottenuto in seguito a riduzione con zinco, si porta a volume noto, si divide in due porzioni, osservando le precauzioni suaccennate per evitare l'ossidazione, ed in una di quelle si dosa col sale ferrico, il titanio, nell'altra con permanganato potassico, il ferro più il titanio, ricordando che 1 cc. di $KMn\,O_4$ $\frac{N}{10}$ corrisponde a gr. 0.0048 di titanio (perchè $Ti_2\,O_3 + O = 2\,Ti\,O_2$) — ed a gr. 0.0056 di ferro — da cui per differenza si ha il ferro.

Nel caso però in cui sia necessario l'impiego del permanganato potassico, non bisogna mai dimenticare di procedere ad una prova in bianco, per determinare il ferro sopra lo zinco che si adopera come riducente, e che è sempre impuro da questo metallo, e di pesare quindi lo zinco che si impiega per la riduzione, deducendo quindi dalla quantità di permanganato potassico impiegata, quella che dal saggio in bianco fu stabilito essere dovuta allo zinco.

Si può anche più comodamente e collo stesso risultato, dividere il liquido contenente il ferro e titanio, in due porzioni, e nell'una ridurre il ferro solo con acido solfidrico, e dosarlo poi con permanganato potassico, nel-

l'altra ridurre ambedue con zinco metallico, e dosare il titanio colla soluzione di allume ferrico.

Le analisi seguenti sono una conferma dei risultati soddisfacenti ottenuti, seguendo le prescrizioni riportate qui sopra.

Una quantità pesata di acido titanico puro venne fusa con bisolfato potassico, la massa fusa, disciolta in acqua fredda (si accelera la soluzione facendo gorgogliare nel liquido una corrente di aria) venne portata a volume noto. In una porzione di questa soluzione venne determinato il titanio per pesata, precipitandolo con acetato sodico (1).

Con questa soluzione si preparavano quindi dei miscugli diversi con quantità note di ferro.

Determinazione volumetrica di titanio con soluzione di allume ferrico $\frac{N}{100}$ mediante riduzione con zinco.

	Volumetricamente	Per pesata
10 cc. soluzione Ti	0.01056	0.01060
20 cc. » »	0.02140	0.02120
30 cc. » »	0.03174	0.03180

Determinazione di titanio e ferro sopra un miscuglio dei due.

Numero	Titanio trovato volumetric.	Titanio calcolato	Ferro trovato riduzione con zinco	Ferro trovato riduzione con H_2S	Ferro calcolato
1	0.007955	0.007941	0.4135	—	0.4147
2	0.01590	0.01588	0.2085	—	0.2073
3	0.01185	0.01191	0.3061	—	0.3101
4	0.01057	0.01060	—	0.5722	0.5715
5	0.05871	0.05885	—	0.6130	0.6113

Le determinazioni III e IV furono eseguite in presenza anche di una certa quantità di solfato di alluminio. Come risulta da queste determinazioni, il metodo non lascia nulla a desiderare, e si può dedurre che esso si può applicare per la determinazione del titanio e del ferro anche in presenza di altre sostanze estranee come alluminio, silice e zirconio, che non subiscono alterazione alcuna per azione dello zinco, e la cui separazione dal titanio è di un'estrema difficoltà per via ponderale.

Ciò premesso, ecco come si può procedere per la determinazione del titanio nei casi speciali in cui si tratti di dosare questo elemento nei prodotti siderurgici, nei silicati, e nelle bauxiti.

(1) Treadwell, Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie, III, Aufl., pag. 89.

Ghisa e acciajo. Si trattano 5 o 10 gr. del metallo con 40 o 80 cc. di acido nitrico (d. 1.20) in una capsula spaziosa ricoperta con un imbuto capovolto, si riscalda debolmente fino a soluzione completa, si evapora a secchezza, si aggiungono 5 gr. di nitrato ammonico, e si calcina fino a scomporre completamente i nitrati. Si riprende quindi con 30 o 50 cc. di acido cloridrico, si riscalda all'ebollizione, si diluisce con acqua, si decanta il liquido limpido su un piccolo filtro, e si lava bene il residuo, che resta costituito di silice, anidride titanica, un po' di ossido di ferro, ed eventualmente di grafite. Il residuo secco si fonde quindi con 4 p. circa di bisolfato potassico, in piccolo crogiuolo di platino, per un quarto d'ora.

Si riprende la massa fusa con poca acqua fredda, mantenendo il recipiente entro un bagno ad acqua corrente, e si favorisce la soluzione facendovi gorgogliare una corrente d'aria. Nel liquido così ottenuto, filtrato dalla SiO_2 ed acidificato con H_2SO_4, si procede alla riduzione con zinco, ed al dosamento quindi del titanio con soluzione $\frac{N}{100}$ di allume ferrico.

Silicati. Si procede come nel caso generale dell'analisi dei silicati, cioè fusione con carbonato sodico, potassico ripresa con acido cloridrico, eliminazione della silice, mediante evaporazione a secco a 105°, e nel liquido filtrato, dopo eliminazione delle tracce di platino (provenienti dall'attacco del crogiuolo) con acido solfidrico, si precipitano con cloruro ammonico ed ammoniaca il ferro, l'alluminio ed il titanio. Il precipitato viene lavato disseccato, calcinato e pesato. Si fonde quindi con 4-5 volte il suo peso di bisolfato potassico e nella soluzione fatta a freddo della massa fusa, si determinano volumetricamente il ferro ed il titanio; per differenza si ottiene l'alluminio.

Bauxite. Si fonde $^1/_2$ grammo del minerale polverizzato, con 8 grammi di bisolfato potassico, in crogiuolo di platino, si scioglie la massa fusa in acqua fredda, si elimina la silice per filtrazione, si elimina il platino con corrente di acido solfidrico, si filtra, si scaccia l'acido solfidrico, ed il liquido così ottenuto si divide in due porzioni; nell'una si dosano volumetricamente il ferro ed il titanio mediante riduzione con zinco; nell'altra si precipitano con ammoniaca tre idrati di ferro, titanio, ed alluminio; per differenza si ottiene quest'ultimo.

Per poco che si considerino le lunghe e laboriose operazioni che in particolar modo i lavori del Gook hanno dimostrato necessarie per separare il titanio dal ferro e dall'alluminio, si vede subito come il metodo volumetrico presenti su quelle un grande vantaggio di tempo e di fatica.

Di gran lunga più complicata è la separazione di questi elementi in caso di presenza di zirconio, per la determizione del quale l'Hillebrand (1) ha proposto un metodo che si fonda sulla fusione del silicato con carbonato

(1) Hillebrand, Bul. of the U. S. Geol. Survey, 1900, pag. 73.

sodico e nitrato potassico, e nella precipitazione dello zirconio dalla soluzione debolmente solforica del residuo, con acqua ossigenata e fosfato bisodico. In questo modo però lo zirconio risulta sempre impuro di titanio, in caso di presenza di questo metallo.

La separazione dell'acido titanico infatti dagli altri elementi che precipitano con l'ammoniaca presenta già nell'analisi ponderale delle grandi difficoltà; ma la separazione dell'acido titanico dalla zirconia, come dice il Rose (1), presenta le difficoltà più eccezionali, in quanto che l'acido titanico e la zirconia, quando si trovano insieme nelle combinazioni, presentano delle proprietà speciali, e delle analogie tali, che ben difficilmente si può arrivare a separarli. Un metodo quindi che permetta di separare questi due metalli, riesce tanto più utile, in quanto che essi si incontrano spesso insieme in parecchi minerali. A tale scopo serve bene il metodo volumetrico di determinazione del titanio, perchè esso permette di ridurre il titanio stesso a sesquiossido, con zinco, anche in presenza di zirconio, il quale al contrario non è punto ridotto dallo zinco.

Ecco quindi come io propongo di operare nel caso di silicati, ed altri minerali. Il precipitato ottenuto con ammoniaca, ed è costituito ordinariamente di idrati di alluminio, di ferro, di zirconio e di acido ortotitanico, si tratta all'ebollizione con eccesso di soluzione di idrato potassico, allo scopo di separare l'allumina; nella soluzione così ottenuta dopo acidificazione con acido nitrico, si precipita con ammoniaca l'idrato di alluminio, e si pesa.

Il residuo del trattamento con idrato potassico, contenente il ferro, il titanio e lo zirconio, viene disciolto in acido cloridrico (2), si riprecipita con ammoniaca e dopo accurato lavaggio, viene essicato e pesato. Si hanno così l' Fe_2O_3, TiO_2, ZrO_2. Il residuo viene quindi fuso con bisolfato potassico, e nella soluzione solforica fatta a freddo della massa fusa, si procede nel solito modo alla determinazione del ferro e del titanio, per via volumetrica. Per differenza si ottiene quindi lo zirconio.

(1) Rose, Chimie analytique, vol. II, pag. 447.

(2) L'idrato ferrico precipitato o trattato con idrato potassico trattiene energicamente della potassa, e non è quindi opportuno pesarlo in queste condizioni. Treadwell. loc. cit., pag. 83.

Chimica. — *Separazione quantitativa del ferro dal titanio e dall'alluminio. Applicazione della membrana all'analisi elettrolitica quantitativa* (1). Nota di G. Magri e G. Ercolini, presentata dal Socio R. Nasini.

Moltissimi minerali, quasi tutte le argille, anche i caolini più puri, contengono del titanio come si è potuto verificare con una sensibilissima reazione (2), talchè questo elemento sembra sia molto diffuso in natura.

Eccetto alcuni minerali propriamente detti del titanio, il problema analitico per la sua determinazione e separazione quantitativa si presenta oltremodo difficile e di poco affidamento, quando specialmente esso è accompagnato dal ferro e dall'alluminio coi quali ha in comune moltissime proprietà chimiche. Il caso è frequente nelle bauxiti, argille e minerali di ferro dei quali in moltissimi casi si richiede dagli interessati il tenore in titanio; quindi pei chimici e soprattutto pei mineralogisti è importante conoscere un metodo di dosamento dell'elemento in discorso, specialmente nei casi più complessi.

Di tale argomento si occuparono moltissimi ed abbiamo infatti varî metodi di separazione specialmente del titanio dal ferro ed anche dal ferro e dall'alluminio. Alcuni di questi sono volumetrici, molti gravimetrici e sono i più preferiti; altri, per via elettrolitica, riguardano la separazione del ferro dall'alluminio, oppure del ferro dal titanio.

Tutti questi metodi non hanno però facile applicazione; non è qui il caso di farne una minuta critica; solo ricordiamo che per la determinazione gravimetrica del titanio, ottenuta la disgregazione del minerale, l'acido titanico viene precipitato dalle sue soluzioni leggermente acide per acido solforico mediante prolungata ebollizione. In questa maniera precipita invero dell'acido titanico, ma incompletamente; passa facilmente attraverso ai filtri ed anche una gran parte rimane aderente alle pareti del vaso in cui avvenne la precipitazione, nè è possibile staccarlo: inoltre, quando il minerale contiene del ferro, questo accompagna sempre il titanio nella sua precipitazione.

In seguito ai resultati ottenuti da diversi problemi analitici che a noi

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pisa.

(2) La reazione di Lévy è basata sulla colorazione rosso-granato che dà l'idrochinone in presenza di acido titanico in soluzione solforica. Questa reazione, caratteristica per l'acido titanico, è sensibile a fino $^1/_{100000}$ dell'elemento. Basta scaldare il minerale con acido solforico sino a formazione di fumi bianchi, poi lasciare raffreddare ed aggiungere qualche cristallo di idrochinone perchè abbia luogo la colorazione se vi è del titanio. Se vi è dell'acido tunstico non si può essere sicuri della presenza del titanio.

si son presentati nel dosamento del titanio, abbiamo istituito un metodo che ha corrisposto molto bene e del quale diamo una descrizione in questa Nota.

Premettiamo innanzi tutto che l'attacco, per mettere in soluzione tutto il titanio contenuto nei minerali, riesce qualche volta difficile: ciò spiega perchè siano registrati più metodi per eseguire questa prima e importantissima operazione sul minerale. Così Phillipps e Hancock fanno l'attacco con acido solforico di opportuna concentrazione; Beringer consiglia la fusione al solfato acido di potassio e di ammonio; Marignac quella col fluoridrato di fluoruro potassico, e Leclère, Taurel ecc., quella coi carbonati alcalini.

È naturale che questi diversi metodi vanno bene ciascuno per casi particolari; in una maniera generale però noi crediamo che il metodo di Beringer accoppiato con quello di Phillpps e Hancock possa corrispondere nella pratica alla totalità dei casi che si possono presentare. Il metodo di attacco che noi consigliamo consiste quindi nel fondere il minerale con solfato acido di potassio; ottenuta la disgregazione, invece di sciogliere direttamente nell'acqua, a freddo, la massa fusa (per la quale occorrono diversi giorni), si riprende direttamente, nel crogiuolo stesso ove avvenne la fusione, con acido solforico concentrato e si scalda per un po' di tempo finchè tutta la massa non si è disciolta, osservando che la temperatura non sia troppo elevata e non sia spinta al di là della comparsa dei vapori di acido solforico.

In questa maniera l'attacco del titanio, ferro e alluminio è completo; si versa il liquido siropposo in acqua, evitando un soverchio riscaldamento, e così rimangono in soluzione i detti elementi e ancora tutto ciò che può essere attaccato dall'acido solforico. Nel caso di una bauxite, per es., contenente silicio, calcio, ferro, alluminio, titanio, sulla quale abbiamo applicato il metodo, rimangono indisciolti parte della silice del minerale e il solfato calcico, mentre la silice attaccata dall'acido solforico accompagna il ferro, il titanio e l'alluminio nella soluzione. Volendo separare in questo caso ciascuno degli elementi ricordati, si filtra il liquido in cui sono disciolti, lavando poi il precipitato con acqua e acido solforico: nel filtro rimangono il fato calcico e la silice non attaccata che si possono separare.

Nel filtrato si aggiunge ora un eccesso di tartrato sodico potassico, quindi ammoniaca; precipita così la silice attaccata dall'acido solforico che, separata, sarà aggiunta a quella che accompagnava il solfato calcico. Nel liquido liberato dalla silice rimangono da separarsi ferro, alluminio e titanio.

Siamo riusciti a stabilire un procedimento facile e sicuro separando prima il ferro dalla mescolanza dei tre sali col metodo elettrolitico. Certamente la maniera ordinaria di procedere a questa separazione non dà resultati molto sicuri e anche noi nelle prime ricerche abbiamo dovuto convincerci che la separazione del ferro per questa via è una delle analisi più delicate e che

deve la sua incertezza alla incompleta precipitazione del ferro e al suo depositarsi sul catodo insieme a del carbonio. Ciò dipende dal fatto che il ferro si può deporre quasi completamente solo in assenza di acidi minerali e in soluzione alcalina; condizioni che si realizzano aggiungendo al bagno elettrolitico forti quantità di sali ad acidi organici. Ora questi sali subiscono notevoli decomposizioni al passaggio della corrente elettrica, quindi il deposito di carbone e talvolta la formazione di patine al catodo che rendono il deposito non direttamente pesabile.

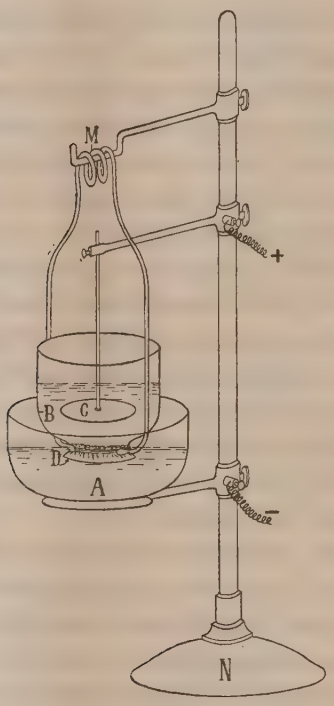
È stato provato e sostenuto da altri che coi tartrati e coi citrati alcalini aggiunti alla soluzione di un sale di ferro, la deposizione non avviene completamente; noi stessi nelle prime operazioni (in cui oltre ad altri numerosi sali di acidi organici, adoperavamo a preferenza il tartrato sodico potassico) abbiamo potuto constatare la verità di tale asserzione, per quanto la durata dell'elettrolisi sia stata perfino di ventiquattro ore. Eppure la separazione del ferro in liquidi tartarici avrebbe corrisposto alle migliori condizioni analitiche se si fosse potuto ottenere la completa precipitazione del ferro esente da carbonio. A ciò noi siamo riusciti abbastanza bene, separando lo spazio anodico da quello catodico, mediante una membrana porosa.

Quest'idea non è nuova certamente, ma, per quanto noi sappiamo, non è stata mai applicata all'analisi quantitativa, forse perchè è sembrato che l'uso del diaframma avrebbe potuto portare degli errori non lievi specialmente per la quantità di liquido che avrebbe potuto trattenere.

A noi la membrana ha corrisposto molto bene e crediamo che, quando sarà giustamente applicata, porterà nella pratica quantitativa numerosi vantaggi in un numero molto grande di determinazioni che fino ad ora riuscirono incerte o addirittura non praticabili.

Il vantaggio di avere separati i due spazi anodico e catodico non è indifferente; è questo anzi uno dei pregi più grandi che si possono ritrarre dalla membrana, quello cioè di separare le due azioni secondarie importantissime agli elettrodi, lo sviluppo costante d'idrogeno e di ossigeno che avvengono nella maggior parte dei casi in soluzioni acquose. La membrana è quindi vantaggiosa là ove si richiede a preferenza o un'azione riducente o un'azione ossidante. Inoltre, e questo pure non è lieve vantaggio, i liquidi che occupano gli spazi anodico e catodico, possono essere differenti e scelti opportunamente agevolando essi stessi o colle loro decomposizioni, quell'azione che a preferenza si richiede. A tutto questo e oltre alle azioni secondarie determinate in vicinanza degli elettrodi, si deve aggiungere l'importanza che ha sulla direzione della corrente osmotica la corrente elettrica, la quale può opporsi od agevolare l'osmosi che si determinerebbe da sè fra i due liquidi. Nè va trascurata l'azione che ha la corrente elettrica sulla direzione degli ioni e sulla loro mobilità, i quali fenomeni tutti possono essere saggiamente sfruttati nell'applicazione della membrana alla separazione quantitativa per via elettrolitica.

In pratica e nel caso che noi contempliamo abbiamo disposto le cose come rappresenta la figura: A è una cassula di platino che fa da catodo: C è l'elettrodo positivo, pure di platino, il quale pesca nel recipiente di vetro B al fondo del quale è applicata della carta pergamena D lavata all'acido cloridrico poi a più riprese con acqua distillata. Il recipiente B è sorretto da un sostegno di vetro M, il quale porta in basso due forcelle che stringono il vaso B nella parte più stretta. Questo vaso può togliersi a volontà dalle forcelle tirando un po' le due aste di sostegno perchè una certa elasticità è loro permessa dalle ritorte che sono nella parte superiore M.



In A si pone il liquido (esente da cloruri) separato dalla silice dopo l'idrato ammonico, od altrimenti le soluzioni solforiche contenenti il ferro, l'alluminio e il titanio, cui precedentemente fu aggiunto del tartrato sodico potassico, quindi idrato sodico fino a leggera reazione alcalina. Nel recipiente B sta dell'acqua resa conduttrice con idrato sodico. Noi operammo l'elettrolisi servendoci della corrente stradale a 110 Volta, con una densità di corrente al catodo $ND_{100} = 0{,}39$ che nelle ultime ore facemmo salire fino a 0,78. In queste condizioni il ferro depone aderente e compatto, scevro da carbonio.

L'elettrolisi è molto lenta e può durare anche ventiquatto ore; in questo tempo bisogna saggiare i liquidi acciocchè quello anodico non diventi acido e quello catodico non sia troppo alcalino. In questo caso al liquido anodico si aggiungerà dell'idrato sodico, a quello catodico dell'acido tartarico. Per conoscere la fine della deposizione del ferro si saggia di tanto in tanto una goccia del liquido su di un filtro lavato all'acido cloroidrico ed imbevuto con un po' di acido cloroidrico e con del prussiato giallo. Dobbiamo avvertire che se si fa il saggio col solfocianuro ammonico non si giunge mai a distinguere la scomparsa del ferro perchè una debolissima traccia di questo rimane sempre nel liquido a dare appena visibile la nota colorazione. In ogni modo questa traccia di ferro non falsa i resultati, come noi abbiamo potuto convincerci da numerose analisi.

Terminata la deposizione si lava la cassula con acqua, poi alcool, e si pone ad asciugare nella stufa a 90°. Al liquido che era prima nella cassula si aggiunge ora quello contenuto in B; si lava quindi il recipiente stesso e la membrana, o meglio si stacca questa e si getta nel recipiente contenente i liquidi anodico e catodico e le acque di lavatura, quindi si acidula con acido solforico, si concentra e si pone ad evaporare in muffola sino a completa carbonizzazione dell'acido tartarico e della membrana. Si riprende la massa con acido solforico concetrato e si scalda perchè tutto si disciolga; dopo raffreddamento si getta nell'acqua cui si aggiunge cloruro ammonico ed ammoniaca. Precipitano così l'alluminio ed il titanio, i quali si separano per filtrazione, quindi si lava. Si stacca ora il filtro e si pone in un vaso, poi vi si versa una soluzione di idrato sodico a 26 Be' procurando di non porne un grande eccesso e di scaldare per poco tempo.

L'alluminio passa in soluzione ad alluminato, mentre l'anidride titanica in queste condizioni rimane inattaccata. Si filtra e si separa l'anidride titanica che si pesa; nel filtrato si aggiunge un eccesso di cloruro ammonico e ammoniaca scaldando per alcun tempo: si depone così l'alluminio che si raccoglie e si pesa.

Lo studio del metodo venne fatto ripetute volte con soluzioni titolate di solfato di ferro, di alluminio e di anidride titanica sciolta in acido solforico; infine venne ripetuto su diversi minerali contenenti titanio.

A conferma del metodo riportiamo qui i risultati di diverse determinazioni eseguite sulle soluzioni titolate.

In grammi:

Ferro dato	Titanio dato	Alluminio dato
0,0303	0,0282	0,0305

In grammi:

Trovato	Trovato	Trovato
1° 0,0294	1° 0,0280	1° 0,0300
2° 0,0310	2° 0,0274	2° 0,0302
3° 0,0297	3° 0,0275	3° 0,0301
4° 0,0304	4° 0,0277	4° 0,0303

In grammi:

Media	Media	Media
0,0301	0,0276	0,03015

A noi sembra che la separazione così effettuata corrisponda abbastanza esattamente ad un buon metodo analitico.

Chimica. — *Combinazioni dei composti organo-magnesiaci misti con le basi piridiche e chinoleiche.* Nota di B. Oddo, presentata dal Socio E. Paternò.

Chimica. — *Nuovo metodo d'introduzione dei radicali alchilici o arili nelle basi piridiche e chinoleiche e sulla costituzione dei composti organo-magnesiaci misti.* Nota preliminare di B. Oddo, presentata dal Socio E. Paternò.

Le Note precedenti saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

Mineralogia. — *Sulla determinazione dell'indice di rifrazione al microscopio.* Nota dell'ing. Enrico Clerici, presentata dal Socio G. Strüver.

L'indice di rifrazione è pei minerali un ottimo carattere diagnostico che riuscirebbe di grande utilità pratica qualora si potesse determinarlo con facilità e speditezza in modo esatto fino alla terza cifra decimale.

È ben noto che il metodo classico detto della deviazione minima può dare esatta anche la quinta decimale: ma richiede che si operi con speciali cautele e che il minerale venga tagliato in forma di prisma. Anche altri metodi meno precisi, basati su diverso principio, richiedono una preparazione preliminare del materiale e non sono applicabili ai piccoli frammenti ed ai granuli microscopici.

Però nelle ricerche petrografiche correnti non è sempre necessario che l'indice di rifrazione sia determinato con grande esattezza, specialmente quando si può fare assegnamento sui risultati ottenuti con altro genere d'indagine,

per esempio ponendo a partito la separazione coi liquidi pesanti, la birefrangenza, il segno ottico, ecc.

In tal caso può essere sufficiente che l'indice di rifrazione sia conosciuto a meno di cinque unità della terza cifra decimale e perfino a meno di una unità della seconda decimale.

A queste condizioni soddisfa il metodo detto dell' immersione (1). Avendo una serie di liquidi dei quali si conosce già l'indice di rifrazione, si tratta di provarli successivamente fino a trovarne uno che abbia lo stesso indice del minerale che si esamina. Se gl'indici di due liquidi consecutivi della serie differiscono di una unità della seconda decimale e l'indice del minerale è maggiore di quello dell'uno e minore di quello dell'altro, si può, mescolando convenientemente i due liquidi, ottenerne uno di indice intermedio e verificare se questo è uguale, oppure maggiore o minore di quello del minerale, che in tal modo viene valutato a meno di cinque unità della terza decimale. Per molti liquidi si conosce già l'indice di rifrazione nonchè la sua variazione colla temperatura e colle diverse luci, e quando trattasi di composti stabili, chimicamente ben definiti, basta assicurarsi della loro purezza. Per altri, come pure per le miscele, occorrerebbe una determinazione oppure una verifica di tanto in tanto dell'indice, da farsi col prisma o col refrattometro. Ma senza ricorrere ad apparecchi speciali si può determinare per immersione l'indice coll'approssimazione indicata, servendosi di una serie di minerali di indice noto o meglio ancora di una serie di vetri scelti fra quelli per es. che sono fabbricati dalla casa Schott & Genossen di Jena (2).

La maggior parte dei liquidi comunemente adoperati sono composti organici, alcuni molto volatili, dotati di odore più o meno marcato, che può anche riuscire molesto, i cui vapori, respirati a lungo mentre si guarda al microscopio, devono esercitare un'azione fisiologica: di più intaccano il balsamo con cui sono fissate le preparazioni in lamina sottile.

Ciò premesso, il problema che mi sono proposto è quello di determinare l'indice di rifrazione dei liquidi con quella approssimazione che si è detto

(1) Per questo metodo sono state compilate apposite tabelle; vedasi Schroeder van der Kolk J. L. C., *Tabellen zur mikroskopischen Bestimmung der Mineralien nach ihrem Brechungsindex*, Zweite ungearb. u. verm. Aufl. v. E. H. M. Beekman, Wiesbaden 1906.

(2) Vedasi anche Michel Lévy A., *Étude sur la détermination des feldspaths dans les plaques minces au point de vue de la classification des roches*, Paris 1894, pp. 62-63; Souza-Brandão V., *Ueber eine Skala von Lichtbrechungs-Indicatoren*, Centralblatt f. Min. Geol. u. Pal. 1904, pp. 14-15.

Michel Lévy fece uso di 16 minerali, tagliati parallelamente agli assi ottici e disposti 4 per 4 sopra un porta-oggetti, secondo l'ordine di rifrangenza. Souza-Brandão invece adopera 35 piastrine di vetro messe in ordine su 7 porta-oggetti e tali che la differenza di indice da una piastrina all'altra varia da 0,018 a 0,010: egli osserva il liquido in goccie messe sul porta-oggetti, oppure mette il porta-oggetti in una bacinella di vetro contenente il liquido.

essere sufficiente, ed anche nel momento in cui si ha accertato per immersione che il minerale in esame ha lo stesso indice del liquido. Per conseguenza molti liquidi organici potrebbero essere abbandonati per dare la preferenza

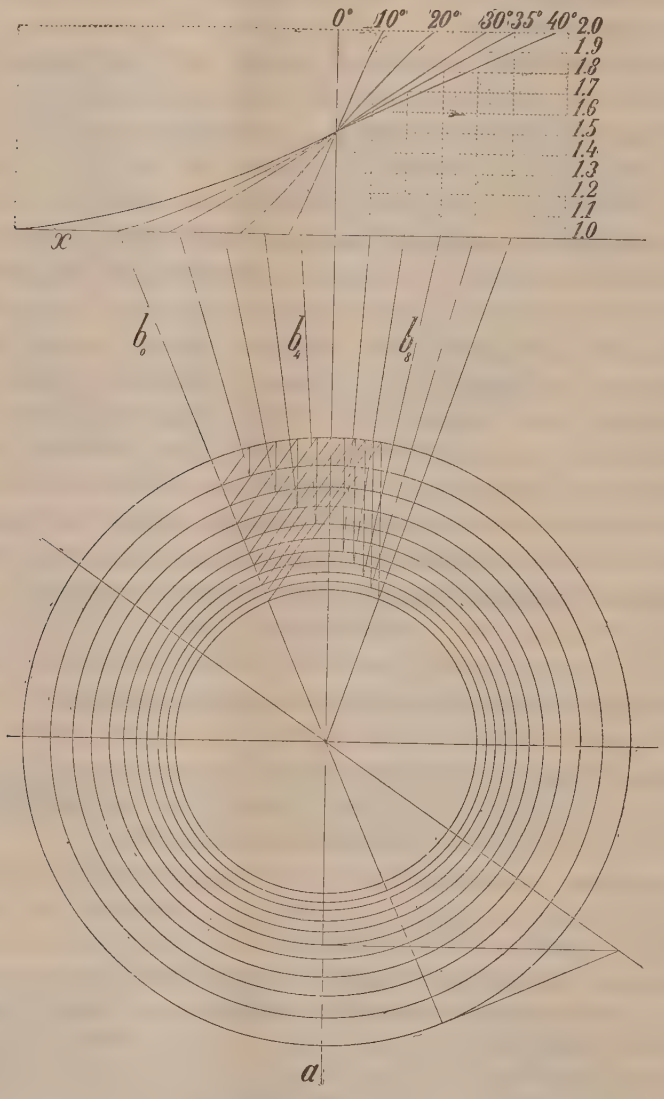


Fig. 1.

a soluzioni acquose che non presentano gli inconvenienti dei liquidi sovraccennati e possono essere preparate al momento che occorrono (1).

(1) Oltre alle soluzioni acquose già in uso, quali i liquidi di Thoulet, di Rohrbach, di Klein, si possono vantaggiosamente usare i miei liquidi: bromomercurato di bario

Per risolvere il problema si supponga un prisma disposto in modo che la faccia di emergenza sia orizzontale ed il raggio emergente sia diretto verso l'alto. Sia A l'angolo rifrangente, $n =$ l'indice di rifrazione, $i =$ l'an-

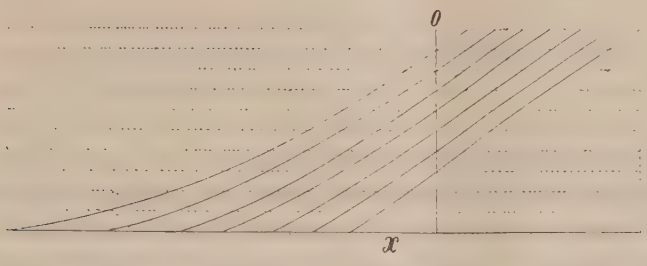


Fig. 2.

golo d'incidenza di un raggio luminoso proveniente dal basso, $e =$ l'angolo d'emergenza, r, r' gli angoli che fa il raggio interno colle normali alle faccie del prisma.

Per le note relazioni

(1) $$\operatorname{sen} i = n \operatorname{sen} r$$

(2) $$\operatorname{sen} e = n \operatorname{sen} r'$$

(3) $$r + r' = A$$

si avrà delle (2) e (3)

(4) $$\operatorname{sen} e = n \operatorname{sen} A \cos r - n \cos A \operatorname{sen} r$$

e dalla (4) colla (1)

$$\operatorname{sen}^2 e + 2 \operatorname{sen} e \cos A \operatorname{sen} i + \cos^2 A \operatorname{sen}^2 i - \operatorname{sen}^2 A (n^2 - \operatorname{sen}^2 i) = 0$$

(5) $$\operatorname{sen} e = -\cos A \operatorname{sen} i \pm \operatorname{sen} A \sqrt{n^2 - \operatorname{sen}^2 i}$$

Ora si consideri un altro prisma disposto colla faccia d'incidenza orizzontale; l'angolo sia $= A$ e l'indice $= m$ tale che un raggio incidente verticale emerga facendo un angolo i. Sarà

(6) $$\operatorname{sen} i = m \operatorname{sen} A$$

Si disponga questo prisma esattamente sotto al primo, allora la deviazione sarà lo stesso angolo e di emergenza. Introducendo nella (5) il valore di sen i della (6) si ha finalmente

(7) $$\operatorname{sen} e = \operatorname{sen} A \left(-m \cos A \pm \sqrt{n^2 - m^2 \operatorname{sen}^2 A}\right)$$

$n = 1{,}62$; formiato-malonato di tallio $n = 1{,}67$. Per la loro preparazione vedasi la mia recente Nota *Preparazione di liquidi per la separazione dei minerali* in questi Rendiconti, seduta del 3 febbraio 1907.

Il radicale va preso col segno +. Nella (6) sen A può variare dal valore minimo $= 0$ al valore massimo $= \frac{1}{m}$; col primo la (7) darà sen $e = 0$, $e = 0$; col secondo

$$\text{sen } e = \frac{1}{m}\left(\sqrt{n^2-1} - \sqrt{m^2-1}\right)$$

Per $n = m$ si ha sempre $e = 0$.

Se i prismi sono sufficientemente piccoli, si può ritenere che tutti i raggi emergenti relativi ai varî valori di n, quando A ed m sono costanti, convergano in un punto e se si dispone una scala orizzontalmente all'unità di distanza da questo punto, a ciascun valore di n corrisponderà un punto della scala e la parte di graduazione compresa fra i punti definiti dai valori n_1, n_2 di n sarà

$$S = \text{tang } e_1 \mp \text{tang } e_2,$$

secondo che $n_1 \lesseqgtr m \lesseqgtr n_2$ oppure tanto n_1 quanto $n_2 \gtrless m$.

Interessa ora di sapere se e per quali valori di m e di A, possa risultare S massimo, in altri termini di conoscere in quali condizioni per una data differenza di indici $n_2 - n_1$ il tratto di scala compreso fra i rispettivi raggi sia massimo. In questa indagine ho preferito seguire il metodo grafico.

Nella fig. 1 si vede una serie di circoli concentrici i cui raggi sono l'inverso degli indici $n_0, n_1 \ldots . n_n$ per 11 valori da $n_0 = 1$ a $n_n = 2$. L'angolo rifrangente dei prismi $= 35°$. Sia a il raggio incidente, b_0 il raggio emergente dal prisma inferiore nell'aria quando non vi è il secondo prisma: b_1 il raggio emergente dal secondo prisma quando il suo indice è $n_1 = 1{,}10$; b_n l'ultimo per $n_n = 2$. Nella figura, oltre b_0, sono contrassegnati, per la ragione che si dirà appresso, i raggi b_4 e b_8 che corrispondono ai valori $n = 1{,}40$, $= 1{,}80$. Tutti i raggi b tagliano la retta x determinandovi altrettanti valori di tang e. Dai punti d'incontro s'innalzino delle ordinate in relazione ad $n_0, n_1 \ldots . n_n$ e si tracci la curva passante per la estremità di tali ordinate e si chiami c_{35}. Questa curva per ogni valore delle ordinate, cioè dell'indice di rifrazione del secondo prisma, dà un valore delle ascisse ossia della scala, e viceversa per ciascun punto letto sulla scala fa conoscere l'indice di rifrazione che gli corrisponde.

Si ripeta la stessa costruzione per altri valori di A per es. 10°, 20°, 30°, 40°, si otterranno altrettante curve $c_{10} \ldots . c_{40}$ passanti tutte per un punto della verticale determinato dal valore di m, e che si avvicinano alla verticale stessa al diminuire di A fino a confondervisi per $A = 0$. Queste curve sono contraddistinte nella fig. 1 colle indicazioni 0°, 10°, 20°, 30°, 35° e 40°. Se invece si mantiene costante A e si ripete la costruzione per diversi

valori di m, si otterrà per ogni valore di A una serie di curve $c'_{m'}$, $c'_{m''}$ ... disposte una accanto all'altra.

Nella fig. 2 sono riprodotte le curve che si ottengono per A = 30°, dando successivamente ad m i valori 1,90; 1,80; 1,70..... e 1,30. Al valore 1,90 corrisponde la prima curva contando dall'alto, a 1.30 l'ultima in basso. La figura è costruita nella stessa scala della fig. 1 e vi è indicata la verticale 0 come riferimento per il confronto.

Per i casi della pratica interessa, per esempio, che il tratto di scala o scostamento per i valori di $n = 1{,}40$ e 1,80 sia il maggiore possibile. Dalla ispezione di tutti i gruppi di curve deducesi che tale scostamento da 0 va sempre crescendo mano mano che A si accosta al massimo valore compatibile col valore dato ad m, cioè si accosta all'angolo limite. Invece per A costante varia pochissimo col crescere di m. In conclusione è preferibile tenere m piccolo onde A possa essere scelto in prossimità del suo massimo valore possibile. Tutto ciò può anche rilevarsi colla costruzione di un diagramma portando sull'asse delle x i valori dati all'angolo A e sull'asse delle y la proiezione orizzontale dei tratti di tutte le curve c compresi fra i raggi b_4 e b_8, Fra 35 e 40° le linee corrispondenti ad $m = 1{,}40$; 1,50 e 1,60 sono fra loro molto vicine.

La disposizione pratica è la seguente. Sopra un vetro porta-oggetti traccio al diamante le due mezzerie e fisso sul loro incontro prima un piccolo prisma di vetro collo spigolo rifrangente parallelo per quanto è possibile alla mezzeria trasversale, e poi un anello di vetro di quelli usati per fare le celle e le camere umide in modo da costituire una specie di recipiente cilindrico col prisma in fondo (1). In un'ora di lavoro, che chiunque può facilmente eseguire da sè, compreso l'allestimento del prisma da un pezzo di lastra dallo spessore di 2 a 3 mm., l'apparecchio è fatto (fig. 3). Resta ora a costruire la curva poichè ogni apparecchio ha la propria.

Si metta il porta-oggetti sul tavolino del microscopio, che deve essere provvisto di squadretta d'appoggio, che ne stabilisce la posizione. Si giri il tamburo graduato del traslatore, si metta a foco la riga trasversale e si faccia collimare questa e quella longitudinale colla crociera dell'oculare e si prenda nota della posizione del tamburo. Con una pipetta a tubo di gomma si riempia di liquido, per es. acqua, la cella: per evitare il menisco si ponga un sottile vetrino copri-oggetti lasciando un segmento scoperto per l'eventuale uscita dell'eccedenza di liquido, o delle bolle d'aria o per introdurvi la punta della pipetta onde aggiungervi altro liquido se quello immessovi non fosse stato sufficiente.

(1) È consigliabile di tracciare più d'una riga trasversale per poi servirsi di quella che riuscirà meglio visibile, oppure per servirsi di due, onde moltiplicare le letture. Accanto a queste righe incollo una strisciolina di stagnola che serve d'indicatore facilmente ritrovabile quando si mettono a foco le righe.

Ora è realizzata la disposizione studiata teoricamente poichè la faccia inclinata del prisma di vetro ed il vetrino copri-oggetti delimitano un prisma di liquido, il cui angolo rifrangente è uguale a quello del prisma di vetro, se la costruzione è riuscita bene. Se vi è invece una piccola differenza non occorre preoccuparsene perchè questa ed altre imperfezioni influiranno sull'andamento della curva ma non sui risultati finali. Si rimetta a foco e si vedrà che la riga trasversale si è notevolmente spostata, quindi bisogna girare il tamburo di un certo numero di divisioni per riportarla a collimare col filo della crociera. Si tolga l'acqua, si soffi con una pera di gomma per asciugare più presto, e si ripeta la stessa operazione per quanti liquidi si vogliano purchè d'indice conosciuto e si notino gli spostamenti della riga

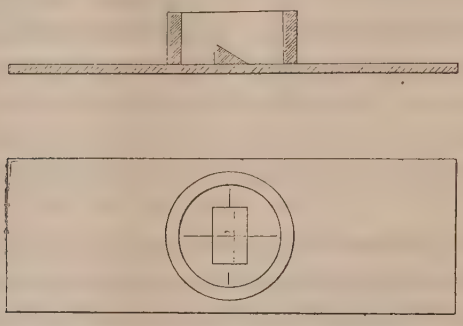


Fig. 3.

trasversale. Sopra un foglio di carta millimetrata si notino, per es. sull'asse delle y, gli indici di rifrazione di questi liquidi facendo per es. che 1 mm. corrisponda ad una unità della terza decimale dell'indice. Sull'asse delle x si riportino i valori degli spostamenti e si tracci la curva. Ora è chiaro che per un liquido qualunque messo nella cella si leggerà al tamburo di quanto devesi girare per ricondurre la riga trasversale al filo della crociera: si porta questo valore sull'asse delle x, si risale fino all'incontro della curva e di qui si corre fino all'asse delle y ove si legge l'indice che si voleva determinare. Si intende che per conseguire maggiore precisione si ripetono le letture e se occorre si mette davanti allo specchio un vetro colorato. Si possono anche tracciare più curve per diverse temperature dell'ambiente.

Chi possiede microscopio senza tavolino traslatore potrà servirsi ancora di questo metodo adoperando un oculare con micrometro: leggerà gli spostamenti della riga trasversale sul micrometro stesso. La precisione è però minore di quella che può ottenersi col tamburo graduato a 10 μ del traslatore.

La figura 3 rappresenta, in grandezza un po' minore del vero, la sezione verticale e la vista dall'alto della disposizione descritta con portaog-

getti formato 76 × 26. La cella è piuttosto alta ed abbastanza larga per farvi comodamente entrare la fronte dell'obbiettivo, se occorre, per mettere a foco quando la cella è vuota. Contiene 2 cm^3 di liquido ed è adatta particolarmente al caso che si desideri preparare un po' di liquido di voluto indice, per poi serbarlo. Con un prisma un po' più piccolo e l'anello alto 2 mm., la cella risulta della capacità di circa cm^3 0,2. Lo spazio libero al fondo è sufficientemente ampio per posarvi dei frammenti del minerale da esaminare. Si possono per altro fare dimensioni ancora più piccole; ma sempre si adoperano obbiettivi deboli.

Mineralogia. — *Scisto ottrelitico ed Amfibolite sodica del Vallone di Monfieis presso Demonte* (1). Nota del dott. Aristide Rosati, presentata dal Socio G. Strüver.

L'ing. D. Zaccagna ebbe la cortesia di mandarmi per lo studio petrografico alcuni campioni di due importanti roccie del Vallone di Monfieis presso Demonte, di cui riferisco nella presente Nota il risultato delle osservazioni microscopiche, aggiungendo in principio d'ogni descrizione le note sul giacimento e la geologia delle formazioni rocciose scritte dallo stesso ing. Zaccagna.

Scisto ottrelitico.

« Scisto ottrelitico in lenti di discreto spessore fra gli scisti sericitici, scisti carboniosi e le arenarie del Carbonifero, in alto del Vallone di Monfieis (Demonte) ».

Esternamente si distingue un fondo giallo-chiaro di aspetto talcoso, in cui sono disseminati numerosissimi puntini verdastri di materiale cloritoide. La struttura è distintamente scistosa a grana alquanto minuta; in qualche punto il campione è attraversato da venette di quarzo.

Le sezioni sottili studiate al microscopio fanno riconoscere una massa damentale fillitica data da un intimo miscuglio di quarzo e mica bianca sefonricitica, dentro cui sono disseminati elementi porfirici più o meno sferoidali e consistenti in aggrup pamenti di cristalli verdastri ottrelitici.

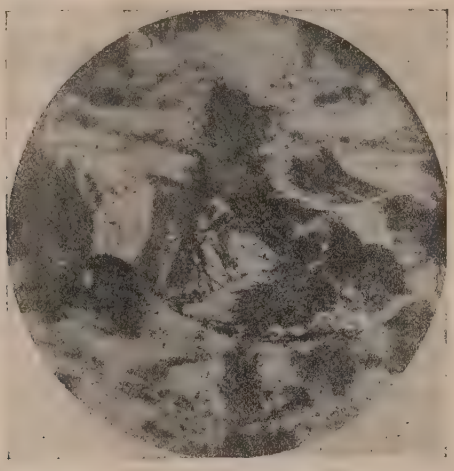
Il quarzo è granuloso o lentiforme, e frequentemente mostra estinzione ondulosa e polarizzazione di aggregato.

La mica forma straccetti o laminette molto ripiegate e contorte e per i suoi caratteri ottici si potrebbe scambiare col talco, ma le analisi di filliti analoghe hanno dimostrato che qui si tratta di muscovite sericitica e quindi molto simile a talco (2).

(1) Lavoro eseguito nel Gabinetto di Mineralogia della R. Uuiversità di Roma.

(2) Vedi H. Rosenbusch, *Elemente der Gesteinslehre*. 1901. S. 452.

L'ottrelite che si distingue molto bene per la geminazione, la sfaldatura ed il caratteristico e distinto pleocroismo, presenta laminette allungate o bastoncelli pleocroici dal blé-indaco nel senso della lunghezza (b), al giallo verdognolo nel senso normale (c) e con distinte linee di sfaldatura parallele alla base. Sono diffusissime le geminazioni polisintetiche secondo la legge della mica, e che a nicol incrociati danno spesso la figura di orologio a polvere, conformemente a quanto riferisce il Rosembusch nel suo classico trattato. In sezioni parallele alla base si hanno figure rombiche od esagonali, con sfaldatura poco distinta secondo due direzioni parallele ai lati dell'esa-



Scisto ottrelitico, luce naturale, ingrandimento 88 diametri.

gono e che s'incontrano a 120°; la direzione d'estinzione divide l'angolo fatto dalle linee di sfaldatura; il pleocroismo alquanto debole produce un color verde oliva quando la sezione principale del nicol è parallela alla direzione a. Le lamine basali hanno disposizione embricata, per cui i caratteri ottici riescono confusi e si notano diverse sfumature di colore a seconda del maggiore o minore numero di lamine sovrapposte. Tali cristalli listiformi di ottrelite sono riuniti in fascetti o in aggruppamenti sferoidali, e in quest'ultimo caso la sezione mostrasi costituita da tanti bastoncelli irradianti dal centro ed a nicol incrociati si ha la croce nera caratteristica delle sferoliti.

Fascetti ed aggruppamenti sferoidali sono porfiricamente e senza alcun ordine diffusi nella massa quarzoso-micacea, e contengono inclusioni di rutilo. (v. fig.).

É abbondantemente disseminato in tutta la roccia, dove produce numerose inclusioni nei cristalli maggiori, il rutilo con forme aciculari, e spesso geminato.

Infine si notano granulazioni di ossidi di ferro non bene determinabili.

L'ing. Franchi, a cui sono molto grato per il cortese aiuto, che mi presta negli studi petrografici, mi ha fatto vedere un campione di scisto ottrelitico del Canale dell'Ombrata presso Bedizzano (Alpi Apuane) del tutto simile all'aspetto esterno a quello sopradescritto. Di esso tratta in una estesa ed interessante Memoria A. D'Achiardi (1) ed i risultati microscopici da lui avuti non sono diversi dai miei, se si eccettui la presenza della tormalina nello scisto ottrelitico di Bedizzano, minerale che non ho trovato nelle mie sezioni.

Amfibolite sodica epidotica con lawsonite.

« Massa lentiforme fra i calcescisti arcaici del Monte Pergo, all'estremità del Vallone di Monfieis (Demonte) ».

Roccia grigio-azzurrognola, finamente scistosa. Il suo colore bluastro caratteristico fa riconoscere la presenza di numerosi cristallini di amfibolo azzurro, che costituiscono la parte fondamentale della roccia. Inoltre sono visibili macroscopicamente granulazioni giallognole di minerali epidotici, noduletti sparsi di pirite, e strati sottili di materiale prevalentemente quarzoso in concordanza colla direzione di scistosità. Fin dall'aspetto esterno si rivelano profonde alterazioni; in molti punti la pirite è limonitizzata, in altri la compagine della massa è divenuta friabile. Pare dunque trattarsi di roccia metamorfica.

Ma il metamorfismo si riconosce molto meglio studiando la sezione sottile. Quasi tutti i minerali vi appaiono di origine secondaria. Prevale il glaucofane in cristalli sottili allungati secondo z. Sono frequentissime le sezioni longitudinali, e quindi le forme aciculari, a bastoncello e laminari secondo le dimensioni dei cristalli, che sono variabilissime, ma in generale non oltrepassano quella di mm. 0,05 per la larghezza e mm. 0,5 per la lunghezza. In esse la sfaldatura prismatica è generalmente indistinta, le parti terminali sono sfrangiate, e rispetto alla direzione d'allungamento risulta un angolo d'estinzione di circa 4°-6° caratteristico dell'amfibolo azzurro. Il pleocroismo è debole con c blé-cielo, a giallo-pallido. Più rare sono le sezioni trasversali rombiche con linee di sfaldatura parallele ai lati della figura, dal cui incontro risulta un angolo di circa 125°; hanno pleocroismo dal giallo pallido (a) al violetto (b). Schema d'assorbimento $c > b > a$. È distribuito molto irregolarmente nella roccia; in sezioni parallele alla scistosità si vedono i cristalli di glaucofane divergere in tutti i sensi formando una specie di feltro, da cui sono involti gli altri minerali.

Dopo il glaucofane altro costituente importante è l'epidoto, che prende forma di granulazioni, di vene o di grandi elementi giallognoli abbondantemente distribuiti in tutta la roccia.

(1) Atti della Società Toscana di Scienze Naturali. Memorie, vol. VIII, pag. 442. Pisa, 1887.

Inoltre sono presenti una discreta quantità di clorite, che in alcuni tratti diviene prevalente e determina nella sezione un fondo verdastro, ilmenite, leucoxene, titanite, pirite parzialmente limonitizzata, quarzo generalmente raccolto in determinate zone, plagioclasio. Ilmenite e leucoxene formano spesso una serie di granulazioni parallele alla direzione di scistosità.

Il plagioclasio, molto raro, nelle poche sezioni studiate presenta un angolo di estinzione simmetrica nella zona normale a (010) di circa 16° e rifrazione inferiore a quella del quarzo, caratteri che lo fanno riferire alla serie dell'albite.

Ho notato anche un minerale incoloro per lo più granuloso ma qualche volta limpido, di rifrazione elevata, con vivaci colori d'interferenza prossimi a quelli dell'epidoto, in forme rettangolari che estinguono secondo i lati o a contorni irregolari, e che presenta le linee di sfaldatura e le geminazioni caratteristiche della lawsonite, minerale che è stato spesso riconosciuto in rocce simili a quella di cui è oggetto il presente studio. Onde averne maggior certezza ho voluto confrontare le mie sezioni con quelle di rocce lawsonitiche già studiate e che ebbi dalla cortesia dell'ing. Franchi, ed ho trovato identità perfetta. La lawsonite nella nostra roccia non è abbondante, è solo un minerale accessorio.

Dallo studio soprariferito risulta che i minerali essenziali sono l'amfibolo azzurro e l'epidoto; quindi seguendo la classificazione proposta dall'ing. Franchi [1] possiamo ritenere la nostra roccia come amfibolite sodica epidotica.

Sulle amfiboliti sodiche sono stati fatti studî importantissimi dall'ing. Franchi, ed io citerò soprattutto le Memorie seguenti:

Notizie sopra alcune metamorfosi di eufotidi e diabasi nelle Alpi occidentali, Boll. del R. Com. geol., 1895, pag. 181.

Prasiniti ed anfiboliti sodiche provenienti dalla metamorfosi di rocce diabasiche presso Pegli, alle isole Giglio e Gorgona ed al Capo Argentario. Roma, tip. R. Acc. Lincei, 1896.

Contribuzione allo studio delle rocce a glaucofane e del metamorfismo onde ebbero origine nella regione ligure-alpina occidentale, Boll. del R. Com. geol., 1902, pag. 255.

Egli ha dimostrato che le amfiboliti sodiche possono provenire per trasformazione di materiali diabasici ed eufotidici, e nella Memoria del 1902 si diffonde anche a studiare le cause del metamorfismo. Ha fatto poi rilevare nella Memoria del 1895 che i minerali secondari provenienti per metamorfosi di rocce diabasiche sono: albite, calcite, quarzo, zoisite, epidoto, mica bianca, amfibolo violetto, anfibolo verde, clorite, leucoxene, oligisto od ilmenite e lawsonite. Ora la nostra roccia, che, come dissi più sopra, presenta

[1] Boll. del R. Com. geol., 1895. pag. 197.

tutti i caratteri di un lungo metamorfismo, è in rapporto con ammassi diabasici ed eufotidici, come mi risulta dalle informazioni sul giacimento avute dall'ing. Zaccagna, e dalla minuta di campagna delle rocce di Monte Pergo, che potei vedere all'Ufficio geologico e dove figurano ancora chiaramente conservate rocce eufotidiche, diabasiche, e variolitiche, e i tipi a glaucofane diffusi in tutta la massa sono metamorfosi dei tre tipi di rocce massicce succitati o dei loro materiali tufacei; e d'altra parte i suoi minerali secondari sono quelli citati dal Franchi nella Memoria del 1895. Niente di più probabile quindi che essa provenga per trasformazione di rocce eufotidiche, diabasiche, e variolitiche ovvero dei loro materiali tufacei.

Ringrazio pubblicamente l'ing. Zaccagna per avermi fornito il materiale studiato nella presente Nota.

Mineralogia. — *Su alcune pirrotine della Sardegna* (1). Nota del dott. Aurelio Serra, presentata dal Socio G. Strüver.

Benchè sieno noti diversi giacimenti di pirrotine nella Sardegna, tuttavia di esse manca ancora una analisi, e per tale ragione fui indotto a compiere uno studio chimico del materiale esistente nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Sassari.

Le pirrotine da me studiate provengono dal giacimento di Lula, in provincia di Sassari, e da quelli di Baccu Arrodas, di Monte Narba, di Giovanni Bonu, nel Sarrabus. Di tali giacimenti fanno menzione Baldracco (2), Jervis (3), Traverso (4), ecc.

Il giacimento di Lula trovasi a 3 km. circa dal paese omonimo; la pirrotina si rinviene in esso entro filone che si estende lungo la valle di Onani ed ha per cadente gli schisti e per riposo una roccia calcarea, compatta, di color bigio verdastro; abbonda al tetto del filone, mentre va riducendosi a rari grani verso il riposo. All'analisi mi risultò della seguente composizione:

Fe	=	61,97
S	=	36,86
Cu	=	0.57
Mn	=	tracce
Ni	=	0,79
SiO_2	=	0,30
		100,49

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Sassari.

(2) *Cenni sulla costituzione metallifera della Sardegna*, pag. 238.

(3) *I tesori sotterranei d'Italia*, Parte III, Torino 1871, pag. 151.

(4) *Sarrabus e suoi minerali*, Alba, 1898, pag. 31.

Nel Sarrabus la pirrotina esiste assai diffusa, in ammassi, venule, finamente disseminata nelle rocce quarzose, oppure a contatto di queste con i porfidi. Nei filoni si trova prevalentemente fra i materiali delle salbande. I campioni di Baccu Arrodas sono accompagnati da pirite, galena ed argento rosso, nello schisto talcoso. I risultati dell'analisi centesimale sono i seguenti:

Fe	= 62,32
S	= 35,78
As	= tracce
Sb	= 0,78
Pb	= 1,05
SiO_2	= 0,39
	100,32

A Monte Narba trovasi in piccoli ma ben definiti cristalli d'abito prismatico esagonale, nonchè in sottili lamelle, pure esagonali, associata alla ullmannite, alla breitauptite, all'arseniuro di ferro cobaltifero, alla blenda. Il campione analizzato mi diede la seguente composizione:

Fe	= 60,98
S	= 38,01
As	= 0,43
Sb	= 0,89
Cu	= 0,05
Ni	= tracce
	100,36

A Giovanni Bonu giace, in lenti intercalate, negli schisti incassanti il filone. Quivi si trovò, secondo le indicazioni di Traverso (1), qualche cristallino nelle geodi di calcite accompagnata dall'argento rosso, come pure qualche lamina esagonale nel calcare spatico; da questa miniera proviene un cristallino che presenta la combinazione caratteristica $\{10.0.\bar{1}0.3\}\{0001\}$ della pirrotina di Elïzabethowa, nel Canadà, descritta da E. Dana (2).

L'esemplare da me analizzato fu colto nel filone parallelo a Canale Figu; mi risultò di grande purezza, non contenendo neanche tracce di altri metalli, oltre il ferro:

Fe	= 61,29
S	= 37,97
SiO_2	= 0,82
	100,08

(1) Loc. cit.

(2) American Journal of Science, 1876, vol. XI, pag. 386.

È noto, dagli studî sinora eseguiti sulla costituzione chimica delle pirrotine, come il Rose (1) ne attribuisse la diversa composizione soltanto alle inclusioni ed ammettesse la formula Fe_7S_8 come più verosimile; come Habermehl (2) si dichiarasse per la formula Fe_nS_{n+1} già precedentemente trovata da Rammelsberg (3), nella quale però il valore di n variasse da 5 a 16, come Bodewig (4) e Doelyter (5) ammettessero la formula $Fe_{11}S_{12}$; come infine Gutknecht (6) trovasse la formula FeS.

Facendo un raffronto fra i valori dati dalle analisi da me eseguite:

	Lula	Baccu Arrodas	Monte Narba	Giovanni Bonn
Fe	61,97	62,32	60,98	61,29
S	36,86	35,78	38,01	37,97
Sb	—	0,78	0,89	—
As	—	tracce	0,43	—
Pb	—	1.05	—	—
Cu	0,57	—	0,05	—
Mn	tracce	—	—	—
Ni	0,79	—	tracce	—
SiO_2	0,30	0,39	—	0,82
	100,49	100,32	100,36	100,08

ed i valori calcolati:

	FeS	Fe_7S_8	$Fe_{11}S_{12}$
Fe	63,64	60,49	61,60
S	36,36	39,51	38,40
	100,00	100,00	100.00

risulta come alle pirrotine analizzate più attendibilmente si appropri la formula $Fe_{11}S_{12}$. Determinai la formula empirica di ciascuna di esse ed ottenni:

per la pirrotina di Lula . . . . $Fe_{11}S_{12}$
» » Baccu Arrodas. FeS
» » Monte Narba . $Fe_{11}S_{12}$
» » Giov. Bonu . $Fe_{11}S_{12}$

(1) Poggendorf Annalen, 1849, 74, 295.
(2) Oberhess. Gesellschaft Natur und Heilkunde, 1879, 18, 83.
(3) Mineralchemie, 1875, 56.
(4) Groth's, Zeitschrift für krystallographie, 7, 180.
(5) Tschermak's, Mineralogische Mitheilungen N. F., 7. 544.
(6) Neues Jahrbuch für Min., 1880, 1, 164.

I rapporti degli equivalenti degli elementi da queste formule espressi, stanno a confermare la deduzione fatta, in special modo se si pensa che i valori trovati per la pirrotina di Giovanni Bonu (di cui già ebbi a rilevare la purezza) si approssimano a quelli calcolati per la $Fe_{11}S_{12}$ più degli altri, il che induce ad ammettere che le differenze fra i valori trovati e calcolati sieno da attribuirsi alle eventuali inclusioni.

La quantità di zolfo trovata in più nelle analisi, si dovrebbe attribuire con l'Hintze (1) al fatto che le pirrotine contengano in stato di estrema divisione (non tenuto conto delle inclusioni) un po' di zolfo o di bisolfuro di ferro, oppure che sieno costituite da un sale di zolfo molto basico ($9FeS.Fe_2S_3$) nel quale la combinazione predominante (FeS) forma la parte fondamentale.

Noto come particolarmente interessanti, la pirrotina di Baccu Arrodas e di Monte Narba, per il loro contenuto in antimonio, la cui presenza, per quanto io sappia, finora non fu riscontrata in tale specie minerale.

Il Link (2) fa osservare come il peso specifico della troilite sia in media superiore a quello della pirrotina e ciò per l'elevato contenuto di nichel e cobalto. Lo determinai per i minerali in questione ed ottenni:

per la pirrotina di	Lula	D = 4,59
» »	Baccu Arrodas.	D = 4,64
» »	Monte Narba .	D = 4,54
» »	Giov. Bonu .	D = 4,49

Il peso specifico della pirrotina di Baccu Arrodas s'accorda con i valori trovati da Gutknecht (3) (4,62) e da Mackenzie (4) (4,66), il primo per la pirrotina della valle di Tavetsch contenente 36,35 % di zolfo e 63,51 % di ferro, il secondo per quella del giacimento di Workommniss contenente 37,89 % di zolfo e 61,84 % di ferro, oltre al 25 % di nichel.

I risultati da me ottenuti starebbero ad indicare come i pesi specifici nelle pirrotine, non solo aumentino per il loro contenuto di nichel, ma aumentino anche per la presenza in esse del piombo, del rame, dell'antimonio.

(1) Handbuch der Mineralogie, vol. I, pag. 634.

(2) *Ueber die heteromorphen Modificationen des Phosphors und des Arsens sowie des Einfach-Schwefeleisen,* Ber-Chem. Gesell. 1899. vol. I, pag. 895.

(3) Dana, *System of min.*, VI, Aufl., 1893, S. 73.

(4) Ibidem.

Fisiologia. — *Sulla tossicità dei primi prodotti della digestione, e sull' influenza degli alimenti sulla contrazione muscolare.* Nota del prof. Ugolino Mosso (1), presentata dal Socio A. Mosso.

La svogliatezza, lo spossamento, la voglia di dormire che si osservano nel periodo della digestione, e gli altri fenomeni conosciuti col nome di « brivido della digestione » « febbre della digestione » sono noti a tutti; non si conoscono però le sostanze che li producono. Come introduzione allo studio di queste sostanze pubblico alcune esperienze sulle modificazioni della forza muscolare durante la digestione in condizioni fisiologiche. Guardando i tracciati ergografici che da venti anni raccolgo per diversi studi, so distinguere se le curve furono fatte prima o dopo il pranzo. Dodici anni fa essendomi accorto della differenza fra le dette curve, mi venne l'idea di queste ricerche, e le eseguii.

Feci le esperienze sopra di me, del mio assistente dottor Ottolenghi e dei dottori Paoletti, Benso, Muratori, Rolla ed Orengo, allora studenti ed allievi del mio laboratorio, dell'età dai 21 ai 24 anni, sani e robusti. Paoletti e Benso mostravano al lavoro dell'ergografo una resistenza minore; il loro tipo della fatica muscolare era il migliore per questo studio. Delle molte esperienze, che riuscirono del resto concordi, riferisco solamente quelle strettamente necessarie a dimostrare i fatti più importanti delle mie ricerche.

Mi servii dell'ergografo di Angelo Mosso (2); si incominciava a molte ore di distanza dal pasto e si faceva la curva della fatica fino ad esaurimento. Dopo la prima curva si prendevano gli alimenti prestabiliti, mentre si continuava a fare le altre ogni dieci minuti.

Per chi volesse verificare queste esperienze, è duopo avvertire, che i risultati migliori si ottengono quando i muscoli siano allenati al lavoro dell'ergografo da qualche giorno.

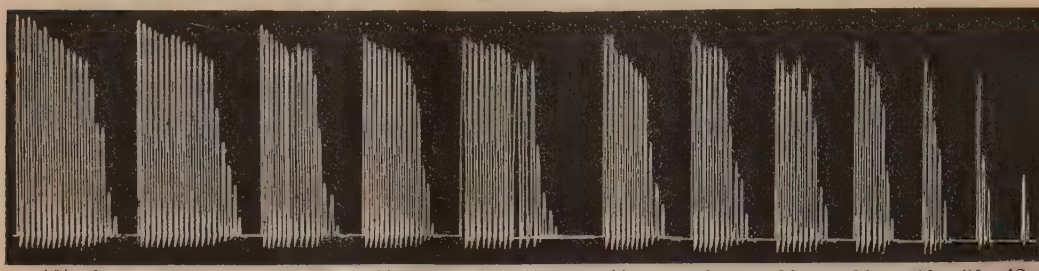
A). Vitto di uova e di pane.

Prima esperienza. — *Curve normali di esaurimento.* Il giorno 11 gennaio 1895, alle ore 10,10, I. Benso fece la curva della fatica, colla mano destra, col peso di 5 kgr.; ottenne successivamente le curve seguenti del valore di chilogrammetri 3,000; 3,280;

(1) Esperienze eseguite nel Laboratorio di Materia Medica della R. Università di Genova.

(2) Per tuttociò che si riferisce all'ergografo vedi le memorie di Angelo Mosso e dei suoi allievi pubblicate negli Atti della R. Accademia dei Lincei e negli Archives italiennes de Biologie.

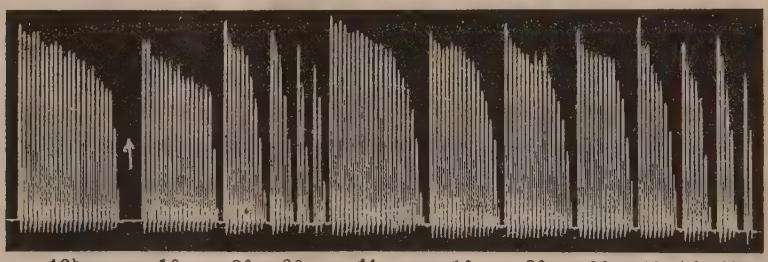
2,455; 2,245; 2,395; 1,760; 1,605; 1,490; 1,105; 0,585; 0,290; 0,090. Questo lavoro fatto in condizioni normali è di kgrm. 21,300 (vedi figura prima, ridotta di un terzo).



10h,10, 20, 30, 40, 50; **11**, 10, 20, 30, 40, 50; **12**.

Fig. 1.

Seconda esperienza. — *Pane 50 gr., uova 100 gr.* Il giorno 18 febbraio 1895, alle ore 10, I. Benso fece la curva delle fatica, con la mano destra, col peso di 5 kgr.; subito dopo mangiò 50 gr. di pane e 100 gr. di uova cotte nel tegame; ottenne successivamente ergogrammi del valore rispettivo di kgrm. 3,425; 2,615; 1,500; 0,790; 0,395; **0,325**; **3,565**; 2,585; 2,600; 1,965; 1,285; 0,730; 0,640; 0,260: in tutto kgrm. 22,680 (vedi figura seconda, ridotta di un terzo).



10h, 10, 20, 30; **11**, 10, 20, 30, 40, 50; **12**, 10.

Fig. 2.

Questa esperienza dimostra: che dopo un pasto di 50 gr. di pane e 100 di uova, la forza muscolare subito diminuì, e dopo 50m il lavoro si ridusse ad $^1/_{10}$ di quello della prima curva; che subito dopo si raggiunse il massimo di lavoro; che coll'introduzione di detto nutrimento il lavoro utile dei muscoli durò 20m di più; e che si ottenne un lavoro di kgrm. 1,380 più del normale.

Terza esperienza. — *Pane 100 gr., uova 200 gr.* Il giorno 27 febbraio 1895, alle ore 11,15, I. Benso fece la curva della fatica colla mano destra, col peso di 5 kgr.; subito dopo mangiò 100 gr. di pane e 200 gr. di uova, una quantità doppia di quella della precedente esperienza; ottenne successivamente ergogrammi del valore di kgrm. 4,340; 2,565; 1,520; 1,265; 0,825; **0,425**; 1,100; **4,445**; 3,310; 2,555; 2,075; 1,020; 0,880; 0,500; 0,385; 0,245; in tutto kgrm. 27,455 (vedi figura terza, ridotta di un terzo).

Questa esperienza dimostra: che dopo aver introdotto nello stomaco 100 gr. di pane e 200 gr. di uova la forza diminuì subito, e dopo 50^m era solo $^1/_{10}$ della primitiva; che coll'introduzione di una quantità di cibo doppia della precedente esperienza i muscoli lavorarono 40^m di più del normale; che i muscoli eseguirono un lavoro di kgrm. 6,155 di più del normale.

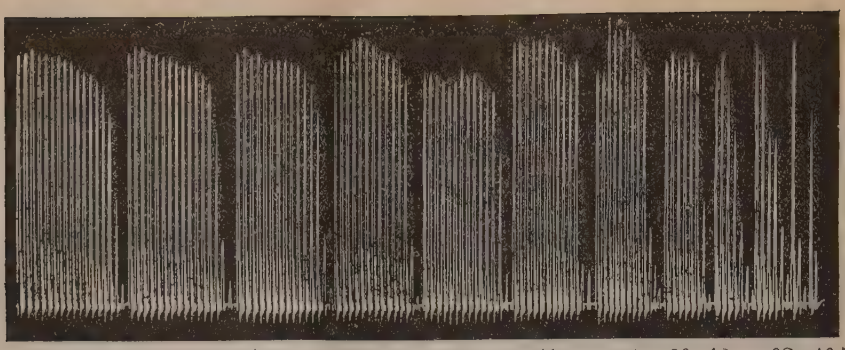
Fig. 3.

L'esame di questi tre tracciati prova che coll'introduzione del cibo nello stomaco si sviluppano delle sostanze atte a diminuire l'attività dei muscoli, e che i muscoli, riacquistano in seguito una forza maggiore di prima, e di più lunga durata. Risulta ancora che il lavoro dei muscoli è in rapporto colla quantità di cibo introdotto: con cibo scarso il muscolo ricupera la massima forza alquanto prima che con cibo abbondante. Il cibo abbondante produce una più grande quantità di sostanza dinamogena.

B). Vitto di solo pane e di sole uova.

Dobbiamo ora cercare quale dei due alimenti: albumine ed idrati di carbonio, producano un'azione tossica maggiore sui muscoli. Ma prima dobbiamo stabilire quale azione abbia sui muscoli l'acqua che introduciamo come veicolo del cibo: esperienze preliminari mi hanno dimostrato che il bere un bicchiere d'acqua non ha alcuna influenza sulla forza dei muscoli.

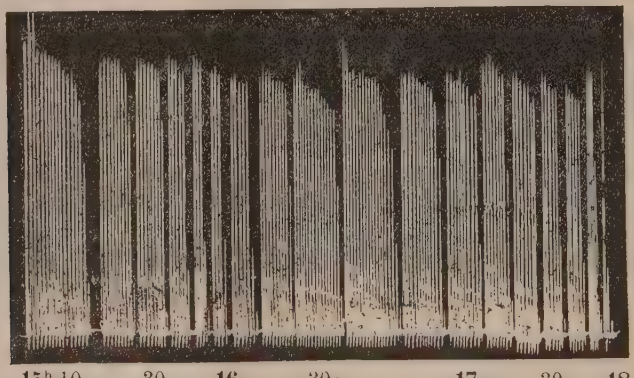
Quarta esperienza. — *Curve normali di esaurimento.* L. Paoletti è dei miei allievi quello che presenta un tipo di fatica il più opportuno per questi studi, ed è anche quello che mi aiutò più efficacemente in queste ricerche. Egli, il giorno 2 maggio 1894 alle ore 10.10, fece la curva della fatica colla mano destra, con 4 kgr., ed ottenne successivamente ogni 10′ delle curve del valore di kgrm. 1,912; 1,784; 1,688; 1,640; 1,520; 1,528; 1,300; 0,836; 0,532; 0,504; 0,180; 0,128; in tutto kgrm. 13,552 (vedi figura quarta in grandezza naturale).



10h,10, 20, 30, 40, 50; **11**, 10, 20, **13**; **02**, 40 50,.

Fig. 4.

Quinta esperienza. — *Pane 150 gr., acqua 150 gr.* Il giorno 24 agosto 1895 alle ore 15.10, L. Paoletti fece la curva della fatica colla mano destra, col peso di 4 gr. Subito dopo mangiò 150 gr. di pane e 150 gr. d'acqua ed ottenne successivamente i seguenti ergogrammi di 10′ in 10′: 2,280; 1,260; 1,100; 0,732; 0,356; **0,344**; 0,720; 1,288; 1,868; **1,940**; 1,548; 1,212; 1,076; 0,720; 0,728; 0,644; 0,520; 0,180; in tutto kgrm. 18,516 (vedi figura quinta in grandezza naturale).



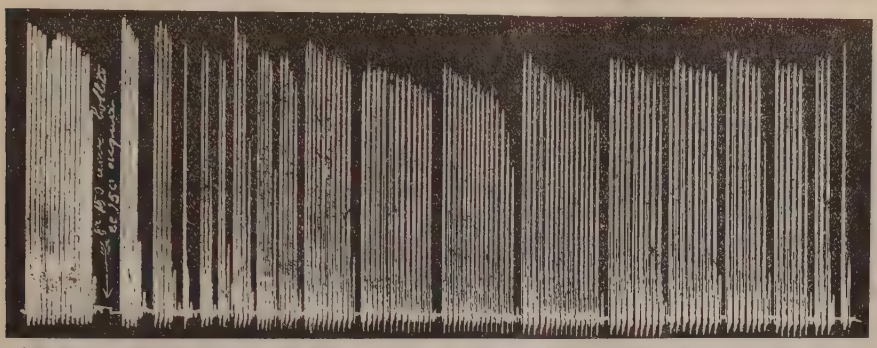
15h,10, 30, **16**, 30; **17**, 30; **18**.

Fig. 5.

Questa esperienza dimostra: che dopo aver introdotto nello stomaco 150 gr. di pane, diminuì la forza dei muscoli; che dopo 50m il lavoro fatto dal muscolo si ridusse ad $^1/_7$; che l'attività dei muscoli durò un'ora di più; che sviluppò kgrm. 4,964 più del normale.

Sesta esperienza. *Uova 150 gr., acqua 150 gr.* Il giorno 22 agosto 1894, L. Paoletti alle ore 14,40 fece la curva della fatica e subito dopo mangiò 150 gr. di uova ed ottenne i seguenti ergogrammi del valore di kgrm. 1,928; 0,632; 0,628; 0,144; 0,360; **0,304**; 0,540; 0,616; 0,528; 1,388; 1,600; 1,760; **1,820**; 1,200; 1,064; 0,932; 0,736; 0,540; 0,176; in tutto kgrm. 16,916 (vedi figura sesta in grandezza naturale).

Questa esperienza dimostra: che dopo 150 gr. di uova la forza dei muscoli diminuì; che in soli 30^{m} raggiunse il minimo, cioè $^{1}/_{6}$ della forza primitiva; che l'attività dei muscoli durò 1^{h}.10′ di più; che sviluppò kgr. 3,364 più del normale.



14^{h},40, 50; **15**, 30; **16**, 10, 20, 30, 40, 50; **17**, 10, 20, 30, 40.

Fig. 6.

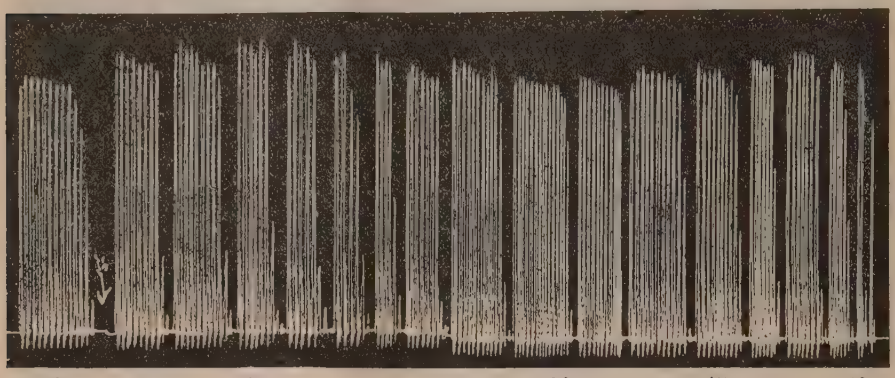
Esaminando i dati di queste tre esperienze e paragonando i tracciati fra di loro risulta: che le uova producono più rapidamente e più durevolmente le sostanze tossiche che agiscono sui muscoli (ore 1.20 per le uova, 0.50 per il pane); che il massimo di energia del muscolo è riacquistato prima col pane (1^{h}.30^{m}), dopo con le uova (2^{h}); che gli idrati di carbonio sono utilizzati più presto per la produzione della forza muscolare che non le sostanze albuminoidi; che l'albumina viene più lentamente assimilata e può perciò dare un lavoro di più lunga durata, sebbene sia minore di quello sviluppato dagli idrati di carbonio (3,364 e 4,964).

C). Vitto ordinario casalingo.

Un pasto troppo copioso provoca talvolta il vomito, quasi lo stomaco voglia liberarsi del soverchio cibo che ostacola le sue funzioni. Altre volte il pallore del volto, i sudori, le modificazioni del polso e del respiro provano che si sono formati dei veleni potenti. Questi sono casi che possiamo ritenere patologici. Vediamo invece ciò che succede nei pasti comuni fatti in casa, e consumati da persone nel pieno vigore delle loro forze.

Settima esperienza. — *Vitto di 645 gr.* della seguente composizione in grammi: pasta asciutta 230, carne 40, verdura 45, formaggio 12, frutta 33, pane 60, vino 150, acqua 75. Il giorno 20 ottobre 1894 alle ore 13, L. Paoletti fece la prima curva e dopo mangiò quanto sopra in 20^{m}. Ottenne i seguenti ergogrammi colla mano destra, col peso di 4 kgr. ogni 10 minuti: 1,552; 1,208; 1,344; 0,976; 0,772; 0,592; **0,568**; 0,980; 1,520; **2,150**; 1,540; 1,460; 1,320; 0.896; 1,060; 0,744; 0,312; 0,120; in tutto kgrm. 19,114 (vedi figura settima, grandezza naturale).

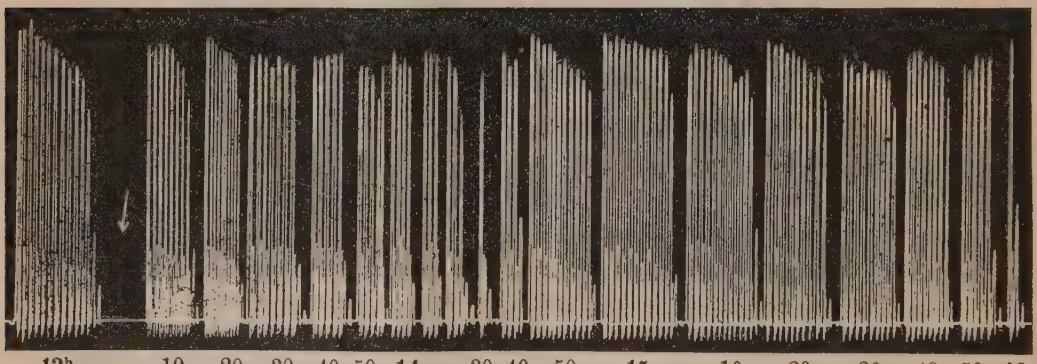
Questa esperienza dimostra: che appena introdotto il cibo di un pasto moderato la forza muscolare diminuì gradatamente e molto di più che nello stato normale (fig. 4), lontano dal pasto; che poscia il muscolo riprese vigore e continuò a lavorare per un'ora di più che nello stato normale; che il muscolo produsse un soprappiù di lavoro eguale a kgrm. 5,562.



13h, 30; 14, 30; 15, 30.

Fig. 7.

Ottava esperienza. — *Vitto di 1291 gr.* della seguente composizione in grammi: minestra asciutta 460, carne 85, verdura 85, formaggio 25, frutta 66, pane 120, vino 300, acqua 150. Il giorno 7 ottobre 1894 alle ore 13, L. Paoletti fece la prima curva e dopo mangiò quanto sopra in 30m, ed intanto di 10 in 10 minuti ottenne colla mano destra e col peso di 4 kgr. i seguenti ergogrammi; 1,776; 1,160; 1,380; 1,008; 0,744; 0,656; 0,572; 0,448; 0,408; **0,180**; 0,468; 1,560; **1,760**; 1,688; 1,392; 1,188; 1,116; 0,740; 0,216; in tutto kgrm. 18,460 (vedi figura ottava, grandezza naturale).

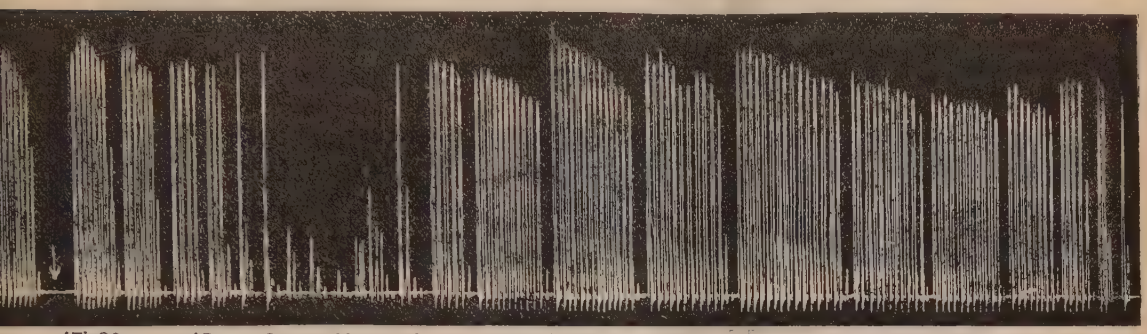


13h, 10, 20, 30, 40, 50; 14, 30, 40, 50; 15, 10, 20, 30, 40, 50; 16.

Fig. 8.

Questa esperienza dimostra: che un pasto doppio di quello dell'esperienza antecedente affaticò di più, e più a lungo i muscoli (30m); che la forza sviluppata fu alquanto minore (kgrm. 0,680). Possiamo dire che la maggior quantità di cibo nocque all'organismo.

Nona esperienza. — *Vitto di 2010 gr.* della seguente composizione in grammi: pasta asciutta 700, carne 130, verdura 130, frutta 100, formaggio 35, pane 180, vino 450, acqua 225. Il 25 settembre 1894 alle ore 17.30, L. Paoletti fece la prima curva e e poi mangiò quanto sopra in 40′, ed intanto ottenne colla mano destra e col peso di 4 kgr. i seguenti ergogrammi: 1,884; 0,980; 0,792; 0,488; 0,368; 0,180; 0,140; 0,064; 0,044; **0,020**; 0,084; 0,132; 0,420; 0,516; 1,248; 1,728; 1,324; **1,980**; 1,208; 1,100; 0,820; 0,524; 0,264; 0,136; in tutto kgrm. 16,644 (vedi figura nona, grandezza naturale).



17h,30; **18**, 30; **19**, 30, 40, 50; **20**, 10, 20, 30, 40, 50; **21**, 10, 20.

Fig. 9.

Questa esperienza dimostra: che un pasto assai copioso affaticò talmente i muscoli da renderli presto incapaci di sollevare il peso usato per circa 40m; che i muscoli svilupparono un lavoro minore di kgrm. 2,470, in paragone di quello sviluppato in un pasto moderato (esp. 7a).

Confrontando i tracciati di queste tre esperienze risulta: che un pasto eccessivo indebolisce i muscoli fino a renderli incapaci di compiere il lavoro abituale, ed inverte i rapporti fra quantità di alimento e produzione di energia muscolare. È manifesto che il soverchio cibo arresta la trasformazione degli alimenti in energia potenziale; e che il cibo misurato affatica meno i muscoli, e sviluppa maggiore quantità di forza muscolare.

D). Sede d'azione dei prodotti tossici della digestione.

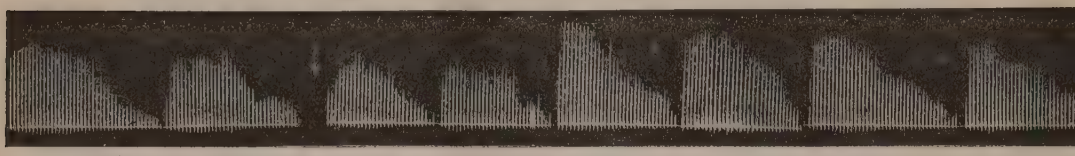
Questa diminuzione della forza muscolare durante la digestione può dipendere dal sistema nervoso centrale o da modificazioni periferiche della fibra muscolare; è poco probabile che dipenda da azioni riflesse o da modificazioni circolatorie. Riferisco una esperienza fatta sopra di me colla irritazione diretta dei muscoli flessori del dito medio, mediante una corrente indotta.

Decima esperienza. — Fissai i due eccitatori della slitta di Du-Bois-Reymond a dei sostegni in modo da comprimere il muscolo sempre allo stesso posto e colla stessa pressione; il braccio restava libero nelle altre parti. Degli eccitatori uno l'applicai fra i tendini dei muscoli grande palmare e piccolo palmare a 10 centimetri dall'articolazione

radiocarpea e l'altro 10 centimetri più in alto: bastano eccitamenti di piccola intensità per ottenere buone contrazioni dei muscoli flessori del dito medio.

Il giorno 24 gennaio 1890, incominciai alle ore 10 ad irritare i muscoli con un eccitamento che si poteva sopportare senza dolore. L'eccitamento era fatto in modo che il dito si contraeva per un secondo e riposava per un secondo, e sollevava un peso di 2 kgr. fino ad esaurimento.

Ad ogni ora si ripeteva l'esperienza sempre nelle stesse condizioni. In questo modo ottenni i seguenti ergogrammi del valore di kgrm. 1,180 alle ore 10; di 0,958 alle ore 11; dopo feci colazione. Alle ore 12 l'ergogramma è solo di **0,688** e successivamente di 0,814 alle 13^h, di 1,104 alle 14^h, di 1,122 alle 15^h, di **1,312** alle 16^h, di 0,974 alle 17^h (vedi figura decima ridotta alla metà del vero).



10^h, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17.

Fig. 10.

Questa esperienza dimostra: che i miei muscoli irritati colla corrente indotta, durante le due prime ore della digestione, non svilupparono che metà circa della forza (0,688, 0,815) che diedero nel primo ergogramma (1,180); che nelle ore successive la forza crebbe e sorpassò quella iniziale.

Sebbene i miei muscoli siano di quelli poco adatti a dare dei risultati dimostrativi per queste ricerche, tuttavia in questo esperimento appare manifesta l'azione deprimente della prima digestione sulla forza muscolare. Il risultato concorda perfettamente con quelli ottenuti mediante la contrazione volontaria che abbiamo studiato nei capitoli antecedenti.

È importante vedere come nel nostro organismo possano circolare veleni molto attivi senza che noi ce ne accorgiamo.

Senza l'intervento dei centri nervosi i muscoli, sottratti all'azione della volontà ed eccitati unicamente dalla corrente indotta, manifestano effetti deprimenti durante la digestione. Onde dobbiamo ammettere: che i detti veleni portati dal sangue ai muscoli ne diminuiscano l'attività; e che essi hanno un'azione diretta sui muscoli indipendente dalla eccitabilità dei centri nervosi.

Fisiologia. — *La diminuzione della tossicità del nitrato di argento trattato con tiosolfato sodico e l'azione della luce su questo fenomeno* (1). Nota di Luciano Pigorini presentata dal Socio L. Luciani.

In una Nota di imminente pubblicazione presentata al VI Congresso di chimica applicata, io rilevai il grande potere tossico che l'argento sotto forma dei suoi tre sali: fluoruro, nitrato e lattato esplica sul *Carassius auratus*: che vidi morire in soluzioni 1:1000,000 di fluoruro; 1:500,000 di nitrato; 1:200,000 di lattato di argento. Nella Nota citata notai anche come in due esperienze l'aggiunta di tiosolfato sodico alle soluzioni 1:100,000 di fluoruro di argento ne avesse fatto talmente retrocedere la velenosità, che dopo sei giorni d'esperimento gli animali si comportavano in modo perfettamente normale. In quelle due esperienze mi era nota la quantità di sale argentico usata, ma non mi era nota la quantità del sale di sodio che io avevo aggiunto gradatamente fino alla scomparsa dell'intorbidamento prodotto dal fluoruro d'argento nell'Acqua Marcia, per la formazione di cloruro e carbonato d'argento. Cominciai dunque delle nuove esperienze con soluzioni titolate di nitrato d'argento e di tiosolfato di sodio che mescolavo in rapporti determinati. In bicchieri da pila o in grandi « Becher » versavo 480, 470, 460 cm^3 di Acqua Marcia cui aggiungevo rispettivamente, facendoli cadere da una buretta, cm^3 10, 20, 30 di soluzione decinormale di tiosolfato sodico. Dopo avere bene rimescolato, a goccia a goccia, movendo sempre il liquido con un agitatore, facevo cadere da un'altra buretta cm^3 10 di soluzione decinormale di nitrato d'argento. Avevo così nei tre casi 500 cm^3. di una soluzione di sale argentico contenente rispettivamente 1, 2, 3 equivalenti di tiosolfato sodico per uno di argento. Bastarono poche esperienze per dimostrarmi, che anche nel mio caso avvenivano precisamente i fenomeni osservati dal Sabbatani (2), sia per iniezioni endovenose in animali superiori, sia per l'azione di simili soluzioni sul *Blepharisma lateritia*.

E cioè:

Esp. 1. — 10 $cm.^3$ di soluzione decinormale di nitrato d'argento in 490 cm^3. di acqua uccisero un *Carassius auratus* del peso di circa 4 gr. in quasi 3.h

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica fisiologica della R. Università di Roma.

(2) Sabbatani L., *La dissociazione elettrolitica e la tossicologia dell'argento, rame e mercurio*, Arch. di psich.; neuropatol.; antrop. crim. e med. leg., vol. XXV, p. 683.

Esp. 2. — 10 cm.^{3} della stessa soluzione argentica più 10 cm.^{3} della soluzione decinormale di tiosolfato in 480 cm^3. di acqua uccisero un pesce simile al primo in 5.^{h} e 10^m.

Esp. 3. — 10 cm.^{3} della stessa soluzione argentica più 20 cm.^{3} di soluzione decinormale di tiosolfato sodico in 470 cm.^{3} d'acqua ebbero esito letale in 100 h.; e finalmente:

Esp. 4. e 5. — 10 cm.^{3} della stessa soluzione argentica più 30 cm.^{3} della soluzione decinormale di tiosolfato sodico condussero a morte gli animali rispettivamente in 192 e 240 h. circa.

Dunque: se diciamo = 1 la tossicità del sale d'argento nella 1^a esperienza, questa tossicità diviene circa 1,7 volte minore nella seconda, circa 33 volte minore nella terza ed infine 82 volte minore nella quinta.

Fino a qui nessun fatto nuovo, se non quello interessante della conferma di fenomeni noti, verificantisi in un organismo per costituzione e per condizioni di vita diversissimo da quelli già sperimentati, e quindi un nuovo brillante esempio da aggiungere a quelli già addotti per la dimostrazione dell'importanza che il fenomeno della dissociazione elettrolitica ha nei fenomeni di avvelenamento.

Ma si sa che i tiosolfati doppi d'argento e sodio, quali sono quelli che si formano con i processi descritti dianzi, sono sali poco stabili: è notissimo il fatto dell'ingiallimento delle negative e delle stampe fotografiche dovuto alla scomposizione di essi, qualora un lavaggio prolungato non li abbia asportati completamente. Supponendo che la luce potesse affrettare questa decomposizione, volli sperimentare al riparo di essa, ricoprendo i bicchieri con una custodia formata di vetri rossi. Poi, avendo visto allo spettroscopio che i vetri rossi usati lasciavano passare, oltre i raggi rossi anche tutti gli aranciati, i gialli ed una parte dei verdi, pensai di adoperare, secondo l'indicazione di Gunni Busk (1), una soluzione di fucsina che allo spettroscopio vidi lasciar passare i raggi rossi, aranciati e una piccola parte dei gialli. Mi servii in tal caso di un apparecchio tanto semplice quanto comodo, costituito di un pallone di vetro della capacità di oltre 750 cm.^{3} contenente la soluzione tossica e il pesce, e immerso a sua volta nella soluzione colorata contenuta in un bicchiere da precipitati, di diametri di 4 e più cm. maggiore del diametro del palloncino. L'ingresso della luce bianca era completamente evitato. Tutte le esperienze furono fatte in condizioni sensibilmente uguali davanti ad una stessa finestra in una stessa stanza dell'Istituto. Le esperienze sono tuttora in corso, ma di alcune di esse stimo opportuno di dare notizia.

Esp. 6. — Ripetizione dell'esp. 1, sotto la custodia dei vetri rossi. La morte dell'animale avviene in circa in ore 3^h,30^m.

(1) Mitteilungen aus Finsens Medicinske Lysinstitut. 8 H. 1904 (edizione tedesca pag. 45).

Esp. 7. — Compiuta simultaneamente alla 2. Alla luce dei vetri rossi. L'animale muore in $3.^h$ e 10^m invece che in $5^h\,10^m$.

Esp. 8. — Alla luce dei vetri rossi. La si confronti con la terza. L'animale muore in circa 90 h. invece che in 100.

Esp. 9. — Eseguita simultaneamente alla 3. È impiegata la luce filtrata attraverso la soluzione di fucsina, e l'animale muore in meno di 67 h.

Esp. 10. Eseguita alla luce dei vetri rossi. Invece di far gocciolare i 10 $cm.^3$ di nitrato di argento nella soluzione già preparata di tiosolfato, ne feci in un piccolo matraccio precipitare l'argento come cloruro, raccogliendolo poi accuratamente su di un filtro e lavandolo. Sul filtro a goccia a goccia feci poi cadere 20 $cm.^3$ della soluzione decinormale di tiosolfato sodico, che sciolse completamente il cloruro d'argento. Lavai il filtro, aggiunsi l'acqua di lavaggio al filtrato e condussi come di solito la soluzione al volume di 500 $cm.^3$. Operai così, volendo escludere l'azione tossica del radicale NO_3, che e per questa esperienza e per due simili si dimostrò invece trascurabile. Un'altra esperienza mi confermò questo fatto: un pesce, che avevo gettato in una soluzione 1:500 di nitrato di sodio, a luce rossa, dopo dieci giorni, era perfettamente sano e vivace.

In questa esperienza 10, la morte dell'animale avvenne in tempo eguale a quello dell'esperienza 8 (circa 90 h.).

Esp. 11. — Alla luce dei vetri rossi. La si confronti con la 4 e 5. La morte dell'animale avviene in circa 96 h., in luogo di 192 o 246.

Esp. 12. Eseguita con lo stesso metodo nelle stesse condizioni e nel medesimo tempo della 4. A luce dei vetri rossi. L'animale muore in 139 h. in luogo di 246.

Esp. 13. — Alla luce dei vetri rossi. Come nella 10 il nitrato d'argento viene precipitato a cloruro e trattato questa volta con 30 $cm.^3$ della soluzione di tiosolfato. La morte dell'animale avviene in tempo minore di 166 h.

Esp. 14. — Ripetizione della precedente. La morte avviene in 101 h.

Dal rapido esame di queste esperienze risulta dunque questo fatto:

Sotto l'azione della porzione dello spettro, che comprende i raggi rossi, aranciati e gialli, una soluzione di nitrato d'argento, addizionata di 1, 2, 3 equivalenti di tiosolfato sodico per 1 d'argento, esplica il suo potere venefico sul Carassius auratus in un tempo molto minore che sotto l'azione della luce diffusa del giorno.

Mi resta ora a vedere l'influenza che esercitano sul fenomeno in discorso le radiazioni appartenenti ad altre zone dello spettro e l'esclusione totale della luce.

Non emetto ora alcuna ipotesi per la spiegazione del fenomeno, che potrebbe dipendere o solamente da un particolare stato fisico-chimico della soluzione causato dalla luce, o anche da differente attitudine dei protoplasmi

raggiunta dalle varie radiazioni luminose, calorifiche, o attiniche a formare col sale disciolto quelle combinazioni che rendono poi impossibile la conservazione della vita.

Il fenomeno, di cui ho fatto cenno in questa breve Nota preventiva, mi sembra schiudere la via ad una più vasta serie di ricerche di notevole importanza scientifica, cui forse potranno seguire utili applicazioni pratiche in terapia.

Biologia. — *Metodi adoperati per aumentare artificialmente la produzione del sesso femminile nei Conigli e per fissare nella prima generazione degli incroci le varietà recenti.* Nota di Achille Russo, presentata dal Socio B. Grassi.

In una Memoria presentata a questa Accademia (1) misi in rilievo le modificazioni che subisce l'*elemento epiteliale* dell'ovaia dei mammiferi, sia in condizioni normali, sia quando questi vengano assoggettati a speciale trattamento. Dimostrai inoltre che la produzione del sesso ed i caratteri degli ibridi, ottenuti dagli incrocî, erano concomitanti con tali modificazioni.

Rimandando per i dettagli alla Memoria citata, affinchè chiunque lo desideri possa ripetere gli esperimenti da me fatti in diversi anni di ricerche e controllarne i risultati, espongo in questa Nota i procedimenti di tecnica adoperati per aumentare nei conigli la produzione delle femmine e per ottenere nella 1ª generazione le varietà formatesi di recente e che richiederebbero una lunga selezione per essere fissate, a norma delle *leggi mendeliane* sulla *prevalenza* e sulla *disiunzione*.

Lecitina, sua conservazione e metodo per ottenere le soluzioni. — Si ritiri la Lecitina dalla casa *E. Merck* di *Darmstadt*, la quale ne fornisce *purissima*. Per conservarla a lungo si faccia disporre in piccoli vasi contenenti ciascuno 5 gr. di sostanza. Tale precauzione è necessaria, perchè la Lecitina si altera facilmente, acquistando un colorito bruno, reazione acida ed un odore di *ammine*, mentre quando è pura si presenta di colore chiaro tendente al giallo, di consistenza cerea e di odore etereo.

Il solvente adoperato è stato l'*olio di vasellina*, il quale veniva precedentemente sterilizzato mediante la ebullizione.

In una capsula di porcellana a fondo piano si versa 15 o 20 cc. di *olio* ed in esso si aggiungono 10 gr. di lecitina, la quale mediante una spatola viene ridotta in piccolissimi frammenti. (Tale operazione può anche com-

(1) Russo Achille, *Modificazioni sperimentali dell'elemento epiteliale dell'ovaia dei mammiferi da servire come base per la determinazione artificiale del sesso femminile e per la migliore interpretazione della legge di Mendel sulla prevalenza degli ibridi.*

piersi in mortaio di vetro sterilizzato). In seguito si aggiungono 85 od 80 cc. di olio, in modo da avere una soluzione al 10 %. La soluzione preparata così grossolanamente si mette in un *Termostato*, in cui la temperatura si manterrà tra i 40° o 45° C., e si avrà cura di agitare ogni 5-8 ore.

Dopo 24-30 ore la *lecitina* si è perfettamente sciolta e si ha così un liquido di consistenza sciropposa e di colore giallo-oro, che è pronto per le iniezioni.

Bisogna avvertire però che tale soluzione a freddo si rapprende, senza separazione dell'olio, e che perciò nel ripetere le iniezioni è necessario riscaldare di nuovo al *Termostato*.

Metodo per eseguire le iniezioni sottocutanee ed intraperitoneali. — Le iniezioni saranno praticate almeno un mese prima dell'accoppiamento, però è bene avvertire che si hanno risultati più sicuri quando il trattamento a cui sono assoggettate le coniglie dura anche di più.

Nelle femmine aventi l'età di un anno circa si comincia col fare una prima serie di iniezioni sottocutanee, non molto superficiali, perchè in tal caso la sostanza iniettata ristagna, producendo degli ingorghi, sebbene profondamente fino a raggiungere con la punta dell'ago lo strato muscolare. Tali iniezioni saranno fatte alternativamente ai lati dell'addome, nella regione lombare, al di sopra del tessuto mammario.

Mediante siringa di vetro, previamente sterilizzata, si inietterà 5 cc. di sostanza e con intervallo di 3 giorni le iniezioni saranno continuate per 5 o 6 volte.

Dopo 6-8 giorni di questa prima serie d'iniezioni sarà praticata un'altra serie d'iniezioni intraperitoneali alternate con iniezioni sottocutanee.

Sarà iniettata nel peritoneo 2 o 3 cc. di sostanza e sotto cute 3 o 4 cc. con intervallo di 2-3 giorni, facendo in tutto 3 iniezioni intraperitoneali e 3 sottocutanee.

I soggetti così trattati saranno tenuti in riposo da 6 a 10 giorni e poi uniti con il maschio.

Le iniezioni intraperitoneali saranno fatte ai due lati dell'addome nella regione lombare con molta precauzione, per evitare i disturbi provenienti da una infezione. Dopo aver tagliato i peli, si lavi la parte con soluz. di sublimato al 2 ‰ a cui sia aggiunta dell'acqua calda e l'ago della siringa, prima di essere adoperato, s'immerga nell'acqua bollente e poi venga asciugato con cotone idrofilo.

Per introdurre l'ago nel cavo peritoneale, senza ledere i visceri addominali, bisogna prendere con due dita la parete laterale dell'addome, compresa la parte muscolare, e sollevarla in modo da determinare uno spazio in cui troverà posto l'ago.

Fatta l'iniezione, senza far penetrare dell'aria, si comprima più volte l'addome, in modo che la sostanza introdotta si distribuisca in tutto il cavo peritonale.

Anche dopo che si son fatte le iniezioni sottocutanee bisogna operare un diligente massaggio per evitare possibili ingorghi.

L'ora più opportuna per eseguire le iniezioni intraperitoneali si è la mattina o la sera prima della distribuzione dei pasti.

Scelta dei soggetti, alimentazione e modo di ospitarli. — Per avere contemporaneamente risultati che riguardino il sesso dei prodotti degli incroci, ed i caratteri delle varietà assoggettate al trattamento su esposto, si scelga un determinato numero di coniglie di razze recenti ed uno o due conigli grigi o neri, che sono le razze filogeneticamente le più antiche.

Le femmine, aventi i caratteri delle razze recenti, come l'*Olandese*, l'*Imalaia*, la *Polacca* o *albina*, non occorre che siano di razza pura o selezionata; per cui si possono ritirare direttamente dal mercato, come pure possono essere assoggettate all'esperimento varietà sorte accidentalmente e che per i loro caratteri non possono essere riferite alle razze fissate e selezionate.

L'età delle femmine non deve essere inferiore ad un anno, e perciò si scelgano coniglie che abbiano già avuto un primo parto.

L'età dei maschi è indifferente, però è sempre meglio avere soggetti giovani, che siano *ardenti* e proclivi all'accoppiamento.

L'alimentazione dovrà essere abbondante, specialmente per le femmine, come segue:

Mattina: 500 grammi di verdura. (Torsoli e foglie di cavoli, finocchi, sedani, lattughe o altre insalate, ecc.).

Mezzogiorno: 150 grammi di crusca.

Sera: 500 gr. di verdura, come sopra.

I conigli dovranno essere ospitati in luogo asciutto e soleggiato, possibilmente con esposizione ad oriente.

Io mi sono servito di gabbie, sistema Licciardelli, e per questo, come per altre notizie, circa all'impianto di una *Conigliera* ed all'allevamento, mando il lettore all'opera dello stesso Dott. G. Licciardelli, *Coniglicoltura pratica. Hoepli. Milano.*

Avvertenze necessarie e risultati statistici. — Riguardo al sesso dei prodotti debbo far notare che i piccoli delle coniglie, trattate con i metodi sopra esposti, non sono sempre tutti di sesso femminile. Chi credesse di avere costantemante tale risultato potrebbe sollevare dei dubbî sull'attendibilità degli esperimenti, per cui credo necessario fare in proposito qualche avvertenza.

Un primo ordine di fatti bisogna tenere presente in tale ricerca, che ognuno, prima di procedere agli esperimenti, dovrebbe verificare e cioè che dalla statistica dei nati *maschi* e *femmine* nelle coniglie normali la proporzione dei *maschi* è sempre *notevolmente* maggiore. Sebbene esistano statistiche di tal genere per parecchie specie di animali come ci viene riferito

dal Lenhossek (1), e dal Cuènot (2) ed altri, pure una statistica rigorosa per il coniglio non si era mai fatta e finora gli allevatori hanno ripetuto che la proporzione dei due sessi sia pressochè uguale.

Il Licciardelli nel suo *Trattato di Coniglicoltura*, a pag. 171, però così si esprime: « *Nelle nidiate si hanno per lo più in media un egual numero di maschi che di femmine, anzi i maschi sono in maggior proporzione, ma ciò non nuoce per chi deve destinarli al mercato* ». Il Licciardelli, che per parecchi anni ha tenuto una *Conigliera modello* a Catania e col quale spesso mi sono intrattenuto su tale argomento, mentre mi confermò i risultati già pubblicati, mi aggiunse che qualche anno, come nel 1905, la produzione dei maschi è stata enormemente superiore a quella delle femmine, tanto da compromettere l'avvenire della conigliera.

Io però non ho voluto affidarmi a tali conclusioni ed ho raccolto una abbondante statistica sia facendo sgravare in Laboratorio le coniglie provenienti dalla campagna o da case private, sia esaminando fuori del Laboratorio il sesso dei prodotti nei singoli parti.

Riproduco senz'altro il risultato di questa indagine, affinchè possa essere messo a confronto con quello ottenuto nelle coniglie *lecitinate*.

Maschi	Femmine	Osservazioni	Maschi	Femmine	Osservazioni	Maschi	Femmine	Osservazioni
4	1		1	2		4	2	
4	2		5	3		3	2	
3	2		5	1		6	4	
7	6		4	2	Sgravò in Lab.	5	3	Sgravò in Lab.
7	0	Sgravò in Lab.	4	4		1	2	
8	6	» »	5	3		3	2	
4	4		8	6		4	3	
2	1		7	3		2	2	
4	1		5	3		8	4	
1	2		2	1	» »	5	3	
5	3		4	2	» »	3	5	
5	1		2	3		6	4	» »
8	4	» »	4	4		3	3	
4	1		3	2	» »	2	3	
4	2	» »	5	3		8	6	
3	2		8	4	» »	4	2	
4	1		4	1	» »	—	—	
77	39		76	47		67	50	

(1) V. Lenhossek M, *Das Problem der geschlechtsbestimmenden* Ursachen. Iena, 1903.

(2) Cuènot L., *Sur la determination du sèxe chez les animaux*. Bull. Sc. de la France et de la Belgique, 1900.

In totale si hanno, su 50 parti esaminati, n. 220 ♂ e 138 ♀ ; volendo anche ammettere che in una statistica più estesa la proporzione delle femmine si tenga più elevata, si ha sempre una notevole prevalenza di maschi.

Un secondo ordine di fatti che bisogna tener presente si è che qualche volta nei primi parti, dopo il trattamento proposto, non si ha nè maggior numero di femmine nè ibridi con caratteri recenti. In tal caso bisogna supporre che il trattamento o è stato fatto tardi ovvero che, per speciali condizioni di sviluppo delle ova, le sostanze non vengono più assorbite.

In ogni caso, proseguendo le iniezioni, si avranno risultati sicuri nei parti successivi.

Per ricominciare il trattamento bisogna però attendere 15 o 20 giorni dopo il parto.

Passando ora ad esaminare i prodotti delle femmine che hanno subìto il trattamento su esposto, si ha che nei singoli parti il numero delle femmine è sempre superiore a quello dei maschi. Talora tale differenza è molto notevole, talora è poca, ma qualche volta i prodotti son tutti di sesso femminile, il che dimostra che il trattamento a cui furono assoggettate le coniglie non sempre giunge a modificare tutte le ova, ma che in ogni caso esso è proprio la causa dell'inversione della proporzione dei due sessi.

Ecco intanto i risultati ottenuti su 50 parti di coniglie iniettate, come sopra si è esposto:

Maschi	Femmine	Osservazioni	Maschi	Femmine	Osservazioni
2	6	Incrocio ♂ nero, ♀ Polacca	2	6	
3	4	Inc. ♂ Polacco, ♀ Imalaia	1	2	
1	4		3	6	Inc. ♂ grigio, ♀ nero e fuoco
1	3	Inc. ♂ grigio, ♀ Olandese	5	7	
3	4		0	4	
0	5		6	8	
2	4	Inc. ♂ grigio, ♀ colore giallo	3	5	
2	3		2	3	Inc. ♂ grigio, ♀ bianca macchiata.
1	2		3	7	
0	5		0	5	
3	5	Inc. ♂ nero, ♀ Imalaia	2	7	
2	8		2	4	
4	6		3	5	
2	7		2	6	Inc. ♂ Polacco, ♀ nera
3	6		4	5	
3	5		1	2	
4	4		2	3	
2	3	Inc. ♂ nero, ♀ Imalaia	3	4	
1	4		2	6	
2	4		3	4	
1	3	Inc. ♂ grigio, ♀ Olandese	0	3	
3	5		2	3	
2	3		3	5	Inc. ♂ grigio, ♀ nera
4	6		2	4	
3	4	Inc. ♂ grigio, ♀ Angora	1	2	
54	113		57	116	

In totale su 50 parti si ha 111 maschi e 229 femmine, per cui facendo una percentuale si ottiene su 100 nati il 23,5 di maschi, mentre nelle coniglie normali tale percentuale era di molto superiore, cioè il 62,7.

Sono convinto che la percentuale potrebbe anche aumentarsi, se, con studî sulla durata dell'ovulazione dei conigli, potesse stabilirsi il tempo più opportuno per fare le iniezioni e quello che dovrebbe intercedere tra l'ultima iniezione e l'accoppiamento. Il certo si è che nelle coniglie iniettate la proporzione fra i due sessi, sebbene il numero delle femmine sia sempre maggiore, non è costante, il che dipende dal fatto che la Lecitina non può modificare tutte le ova, che maturano in tempi diversi e successivi.

Per la medesima ragione si ha lo stesso risultato nella riproduzione dei caratteri degli ibridi, i quali non sono tutti della varietà recente, essendo alcuni di essi simili alla varietà che è filogeneticamente più antica.

Io ho sempre vagheggiato l'idea di potere eseguire gli stessi esperimenti su quegli animali che producono uno o due piccoli, come le pecore, sicuro di avere risultati migliori, e ciò per il fatto che sarebbe più facile modificare uno o due uova. Disgraziatamente però l'esperimento che avevo iniziato su questi animali è andato a male per le difficoltà del luogo e per la spesa non lieve che bisognava sostenere, nonostante gli aiuti che questa illustre Accademia, sempre pronta ad incoraggiare le ricerche scientifiche, mi aveva concesso.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente Blaserna dà il triste annunzio della perdita fatta dall'Accademia nella persona del Socio straniero Marcello Bertrand; e comunica una lettera dell'Accademia delle scienze di Parigi, che ringrazia per le condoglianze a lei trasmesse dall'Accademia dei Lincei, per la morte dello scienziato sopra ricordato.

Il Socio Luciani aggiunge che un altro lutto ha colpito l'Accademia, colla morte del Socio straniero Michele Foster.

Il Presidente comunica una lettera del Socio straniero Karpinsky, il quale partecipa di aver adempiuto all'incarico affidatogli dall'Accademia, di rappresentare quest'ultima ai funerali del Socio stranero Demetrio Mendeleeff.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario Millosevich presenta le pubblicazioni pervenute in dono, segnalando quelle dei Soci Celoria, Righi, Stefani, Pflueger e Sorauer: richiama inoltre l'attenzione dell'Accademia sui lavori seguenti: *Commemorazione di Ernesto Cesàro* del prof. Alasia; *Giuseppe Battaglini e le sue opere*, del prof. Amodeo; *Spigolature Adrovandiane*, III, del prof. De Toni; *Ricerche lagunari*, pubblicate dall'Istituto Veneto, per cura di Magni, De Marchi e Gnesotto.

CONCORSI A PREMI

Il Segretario Millosevich comunica che il prof. Liberto Fantappiè, uno dei concorrenti ai premi Ministeriali per le scienze naturali dell'anno

1906, si è ritirato dal concorso con lettera diretta al Presidente dell'Accademia, perocchè, in base ai limiti di tempo assegnati al concorso, soltanto in parte i lavori di quello potevano figurare come titoli al predetto concorso. Lo stesso Segretario aggiunge che il dott. Riccardo Ugolini resta escluso dal concorso prefato, perchè non è professore delle Scuole secondarie del Regno.

CORRISPONDENZA

Il Presidente Blaserna partecipa i ringraziamenti dell'Università di Aberdeen per la parte presa dall'Accademia alla celebrazione del suo 4° centenario; la stessa Università annuncia inoltre l'invio delle pubblicazioni fatte in occasione di siffatta ricorrenza.

Il Segretario Millosevich informa l'Accademia che il dott. Vacca sta per partire per l'interno della Cina, allo scopo di compiervi delle ricerche storiche ed etnografiche; lo stesso Segretario ricorda che l'Accademia ha contribuito a questa spedizione, e ritiene d'interpretare il pensiero dei Colleghi, augurando al dott. Vacca la migliore riuscita nella sua intrapresa.

Il Segretario Millosevich dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti.

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

L'Accademia di scienze naturali di Filadelfia; le Società Reali di Londra e di Vittoria; le Società geologiche di Manchester, di Ottava e di Sydney; le Società zoologiche di Amsterdam e di Tokio; la Società di scienze naturali di Emden; la Società geografica del Cairo; il Museo di storia naturale di Nuova York; l'Istituto Smithsoniano di Washington: il Museo Coloniale di Wellington; gli Osservatorî di Praga e di Cambridge Mass.; la Scuola politecnica di Zurigo.

Al termine della seduta i Soci Filomusi-Guelfi e Pais ricordano la morte del prof. De Nino e commemorano l'estinto parlando dei suoi meriti e della sua vasta attività scientifica; l'Accademia fa suoi i sentimenti espressi dai due Soci sopra nominati e delibera d'inviare un telegramma di condoglianza al sindaco di Solmona.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta del 3 marzo 1907.

Alasia C. — Ernesto Cesàro, 1859-1906. (L'*Enseignement mathém.*, IX, 1). Paris, 1907. 8°.

— La vita e l'opera scientifica del prof. Ernesto Cesàro. Pavia, 1907. 8°.

Amaduzzi L. — La ionizzazione e la convezione elettrica nei gas. (Annualità scientifiche, n. 9). Bologna, 1 a 8.

Amodeo F. — Giuseppe Battaglini e le sue opere. (Atti dell'Acc. Pontaniana, vol. XXXVI). s. l. ed a. 8°.

Celoria G. — Sulla bara dell'amico (C. Cantoni). Pavia, 1906. 8°.

Giorgi C. de — L'Acquedotto leccese. Poche parole dette nel giorno dell'inaugurazione, 28 ag. 1906. (Economista Pugliese, III, 37). Lecce, 1906. 8°.

Giovenale G. B. — Impianto elettrico comunale. 304ª proposta al Consiglio comunale di Roma. Roma, 1907. 4°.

Herdman W. A. — Report to the Government of Ceylan on the pearl oyster fisheries of the Gulf of Manaar, with supplementary reports upon the Marine Biology of Ceylan by other Naturalist. Part V. London, 1906, 4°.

Kajbić H. — Das Flugproblem. Graz, 1907, f.

Macaluso G. — Apologia della direzione del pallone. Palermo, 1907. 8°.

Mager H. — Les origines du Tahitien et des Tahitiens. (La politique coloniale, 17 janv., 1907). Paris, 1907. f.

Magrini G. P. (ed altri). — Ricerche lagunari. 1° Relazione preliminare; 2° Mareometro normale lagunare; 3° Mareografo normale lagunare. (R. Ist. veneto di sc. ecc.). Venezia, 1906, 8°.

Meyer M. — Unklare Krankheitsbilder, ihre Entstehung und Behandlung. (Separatabd. aus d. « Wiener Mediz. Wochenschrift. » 51-52, 1906). Wien, 1906. 8°.

Pflüger E. — Ob die Entwicklung der secundären Geschlechtscharaktere vom Nerven-systeme abhängt?. (Aus dem « Physiol. Labor. in Bonn »). Bonn, 1907, 8°.

P. — Lasioptera Berlesiana Paoli n. sp. (*Redia*. IV, I). Firenze, 1907. 8°.

Ribaga C. — Copeognati nuovi. (*Redia*, IV, 1). Firenze, 1907. 8°.

Righi A. — La moderna teoria dei fenomeni fisici. (Radioattività, joni, elettroni). (*Annualità scientifiche*, n. 3). Bologna, 1907. 8°.

Stefani A. — Sul concetto della vita. Discorso inaugurale dell'anno scol. 1906-07, letto nell'Aula Magna della R. Univ. di Padova. Padova, 1906. 8°.

Taramelli T. — Cenni geologici sulle Alpi in rapporto alla regione dell'Alto Adige. (*Arch. dell'Alto Adige*, I, 1-11). Trento, 1906. 8°.

Toni G. B. de — Nuovi dati intorno alle relazioni tra Ulisse Aldrovandi e Gherardo Cibo. Spigolature Aldrovandiane, III. (Mem. della R. Accad. di scienze lett. ecc. in Modena, s. III, vol. VII). Modena, 1907. 4°.

Torres y Quevedo L. de — Sobre un sistema de notaciones y simbolos destinadas a facilitar la descripcion de la Maquinas (Revista Ingegnieria). Madrid, 1907. 8°.

Tuccimei G. — Sulla presenza del manganese nei dintorni di Roma. (Bull. della Soc. Geolog., XXIV, III). Roma, 1906. 8°.

E. M.